PHYSICAL METALLURGY

Third, revised and enlarged edition

Edited by

R.W. CAHN
Université de Paris-Sud, France

P. HAASEN
Universität Göttingen, BRD

1983

NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING
AMSTERDAM – OXFORD – NEW YORK – TOKYO

ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

В ТРЕХ ТОМАХ

Издание третье, переработанное и дополненное

Под редакцией Р.У.Кана и П.Хаазена

ТОМ 1

Атомное строение металлов и сплавов

Перевод с английского под редакцией
О.В.Абрамова, Ч.В.Копецкого, А.В.Серебрякова

МОСКВА
"МЕТАЛЛУРГИЯ"
1987

УДК 669.01 + 539.292

Перевод с английского Н. В. Абросимова, Г. Е. Абросимовой, А. С. Аронина, В. К. Власко-Власова, А. П. Жукова, Ю. А. Шиянова

УДК 669.01

Физическое металловедение/Под ред. Кана Р. У., Хаазена П. — 3-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т. 1. **Атомное строение металлов и сплавов:** Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1987. 640 с.

Изложены физические основы теории металлического состояния, освещаются вопросы структуры чистых металлов, твердых растворов и интерметаллических соединений, электронная и кристаллическая структура металлов и сплавов. Рассматриваются основы термодинамики, принципы построения диаграмм состояния и теория диффузии, основные вопросы теории затвердевания: гомогенное и гетерогенное зарождение, рост дендритных и ячеистых кристаллов и т. д.

Для научных работников, занятых в области физики металлов, металловедов, работников заводских лабораторий, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов металлургических и машиностроительных институтов. Ил. 280. Табл. 30. Библиогр. список: 1429 назв.

$Ф \frac{2605000000—023}{040(01)—87}$ 55—87

© Elsevier Science Publishers B. V., 1983

© Перевод на русский язык. «Металлургия», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

В 1983 году в Нидерландах в издательстве «North Holland» вышло третье издание книги «Физическое металловедение» под редакцией Р. У. Кана и П. Хаазена.

Советский читатель знаком с первым изданием этой книги, вышедшей под редакцией Р. У. Кана в середине 60-х годов, и выпущенной издательством «Мир» в 1967—68 гг. Отличие третьего издания от первого, более подробно рассмотренное в предисловии Р. У. Кана и П. Хаазена, в первую очередь связано с существенным расширением книги. В настоящем издании она содержит 30 глав, в первом — 21. Значительные изменения претерпел и авторский коллектив. Эти изменения естественно связаны с развитием физического металловедения за истекшие от времени первого издания книги годы. Этот почти двадцатилетний период характеризовался мощным развитием экспериментальных методов исследования вещества и обработки полученных данных, появлением новых технологических возможностей получения и обработки металлов. Все это в определенной степени сказалось и на развитии новых идей в физическом металловедении.

Количественные и качественные изменения содержания книги, в известной мере новый авторский коллектив, позволяют рассматривать предлагаемую вниманию читателя книгу, как новый капитальный труд, в котором на высоком научном уровне подробно изложено современное состояние физического металловедения.

Следует отметить, что по широте охвата проблемы, полноте привлечения к работе над книгой ведущих западных материаловедов, рассматриваемая книга является уникальной. Действительно, трудно найти сколь-нибудь значительную металлофизическую проблему, которая в той или иной степени не нашла отражения в книге.

Созвездие «металловедческих» имен, участвовавших в написании книги, также выглядит весьма внушительно. Правда, по нашему мнению, оно засверкало бы ярче, если к работе над книгой были бы привлечены и советские специалисты. С именами Г. В. Курдюмова, А. А. Бочвара, Н. В. Агеева, Я. И. Френкеля, С. В. Вонсовского и др. связаны выдающиеся успехи физического металловедения.

Следует отметить, что перед Р. Каном и П. Хаазеном стояла очень трудная задача: выдержать единый стиль изложения всей книги, сделать так, чтобы она не превратилась в сборник обзорных статей, а была бы именно монографией по металловедению.

В общем это удалось авторам и редакторам. Конечно, можно высказать ряд замечаний, что не все главы написаны на одинаково высоком уровне, что в них есть те или иные огрехи (замеченные в оригинале ошибки в формулах и неточности формулировок были исправлены при переводе). Все это так, но в целом третье издание

книги «Физическое металловедение» представляет единый фундаментальный труд.

В английском издании книга вышла в двух томах. В связи с большим объемом каждого тома было сочтено целесообразным осуществить русское издание в трех томах. Это потребовало некоторой перекомпоновки порядка расположения глав. В первом томе сосредоточены главы, касающиеся методов исследования и структуры металлов и сплавов, во-втором — фазовых превращений в металлах и сплавах, в третьем — дефектов кристаллического строения и механических и электрофизических свойств металлов и сплавов.

Книга открывается обзором по истории развития физического металловедения [1]. Однако в английском издании практически ничего не было сказано о развитии физического и прикладного металловедения в России и СССР. Поэтому с согласия Р. У. Кана было принято решение в советском издании дополнить эту главу специальным разделом, отражающим этапы развития этих наук у нас. Этот раздел был написан О. В. Абрамовым. Большая помощь в этой работе была оказана И. Л. Аптекарем и мы ему очень благодарны за это.

Главы 2—5 книги посвящены экспериментальным методам исследования структуры металлов и сплавов. Организация полностью непротиворечивого построения книги по физическому металловедению является достаточно сложным делом. В частности, вопрос о том, что чему должно предшествовать — экспериментальные методы анализа структуры или описание особенностей самих структур, наверное, не имеет однозначного решения.

Глава 2 авторами разбита на две части. В первой части дано описание экспериментальных методов исследования поверхности: оптической и электронной сканирующей микроскопии, фотоэлектронной, Оже-электронной, рентгеновской, ионной спектроскопии. Во второй части рассмотрены особенности строения металлов и сплавов и, в частности, малоугловые границы, границы зерен, фазовые границы, описана эволюция микроструктуры под действием механических напряжений, тепловых, магнитных и электрических полей.

Просвечивающая электронная микроскопия описана в главе 3. Авторами излагаются теория дифракционного контраста, особенности выявления дислокаций и определения их характеристик, а также вопросы визуализации скоплений точечных дефектов, радиационных повреждений, пор и выделений. Большое внимание уделено описанию границ зерен и поверхностей раздела.

В главе 4 рассматриваются вопросы рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов и использование этих методов для исследования структуры металлов и сплавов, а в главе 5 — методы исследования химического состава поверхностей раздела, теории процессов сегрегации, влияние сегрегаций на физико-химические свойства материалов.

[1] В первом советском издании книги «Физическое металловедение» эта глава была опущена.

Главы 6—9 посвящены электронной и атомной структуре металлов и сплавов. В них приведены: электронная теория металлов (гл. 6); структура чистых металлов, ее связь с периодической системой Менделеева и физическими свойствами и силами химической связи (гл. 7); структуры твердых растворов (гл. 8) и интерметаллидов (гл. 9). Последняя глава на наш взгляд страдает излишней детализацией, что несколько затрудняет ее восприятие.

Второй том «Физического металловедения» открывается главой 10 «Термодинамика в металловедении», где обстоятельно изложены основные законы термодинамики, условия фазовых равновесий в однокомпонентной системе, термодинамические основы построения фазовых диаграмм и ряд других вопросов.

Фазовые диаграммы рассматриваются в главе 11. Наряду с изложением традиционных вопросов в ней представлены разделы об использовании машинных методов расчета для построения диаграмм состояния, что является новым для отечественных курсов металловедения.

В главе 12 проанализированы основные механизмы диффузии в металлах и сплавах, дана феноменологическая и атомно-кинетическая теория процесса, рассмотрены особенности диффузии в тех или иных условиях эксперимента.

Глава 13 «Затвердевание», написанная X. Билони, в полной мере отражает современное состояние проблемы зарождения и роста кристаллов, процессов формирования структуры металлов и сплавов при их кристаллизации в различных условиях.

Диффузионные и бездиффузионные фазовые превращения в твердом теле описаны в главах 14 и 15, где достаточно подробно излагаются основные положения теории фазовых превращений, которые иллюстрируются большим фактическим материалом.

В главе 16 представлен обзор по аморфным металлическим материалам. Здесь приводятся описания методов закалки из расплава, особенности физико-химических процессов, происходящих при быстром охлаждении расплава, закономерности формирования структуры, вопросы ее стабильности, описываются физико-химические свойства аморфных и микрокристаллических материалов.

Несколько выпадает из общего рассмотрения глава 17 «Процессы спекания». Она носит более «прикладной» характер, чем остальные главы.

Трудная задача стояла перед Е. Хорибогеном при написании главы 18 «Физическое металловедение сталей»: в сжатой форме изложить принципы и возможные пути создания сталей, а не свести дело к описанию структуры и свойств материала. Нам кажется, что автор справился со своей задачей.

Следующая глава 19 посвящена композиционным материалам. Она представляется наименее удачной. Сейчас существует довольно много литературы, где этот материал изложен более глубоко и последовательно.

Третий том книги охватывает вопросы реального кристаллического строения металлов и сплавов и связи структуры с физическими свойствами материалов.

В главах 20 и 21 дается обзор современных представлений о свойствах, условиях образования точечных дефектов и дислокаций, их влияния на технологические свойства металлов. Значительная часть третьего тома отведена особенностям пластической деформации и разрушения различных материалов при различных условиях нагружения: влияние температуры на механические свойства материалов (гл. 22, 23); механизмы разрушения (гл. 26); явления усталости (гл. 27); деформация твердых растворов, интерметаллидов, многофазных систем (гл. 24, 25). Изложение материала проведено на высоком научном уровне.

Далее помещена глава 28, в которой рассматриваются процессы возврата и рекристаллизации. В ней приведен обширный экспериментальный материал об особенностях протекания этих процессов, об их влиянии на механические и физические свойства материалов.

И, наконец, в последних двух главах 29 и 30 описаны материалы с особыми магнитными и электрическими свойствами.

Книга «Физическое металловедение» может быть рекомендована научным работникам, занятым в области металловедения и физики твердого тела, широкому кругу инженеров-металлургов, стремящихся повысить свой научный уровень, а также студентам старших курсов и аспирантам, специализирующихся по указанной выше тематике.

Перевод книги выполнен группой сотрудников Института физики твердого тела АН СССР: к. т. н. Н. В. Абросимовым (гл. 1, 13), к. ф.-м. н. Г. Е. Абросимовой (гл. 8, 9, 12, 16), к. ф.-м. н. А.С. Арониным (гл. 3, 4, 14, 15, 18), к. ф.-м. н. В. К. Власко-Власовым (гл. 6), к. т. н. Б. А. Гнесиным (гл. 17, 20, 21, 28), А. П. Жуковым (гл. 7, 29), к. т. н. В. П. Коржовым (гл. 19, 25, 30), к. ф.-м. н. О. Н. Сеньковым (гл. 22—24, 26, 27), к. ф.-м. н. Ю. А. Шияновым (гл. 2, 5, 10, 11).

Редактирование книги было осуществлено чл.-корр. АН СССР Ч. В. Копецким (гл. 2, 5—7, 30), д. т. н. О. В. Абрамовым (гл. 1, 9—11, 13, 17, 18, 22—27), к. т. н. А. В. Серебряковым (гл. 3, 4, 8, 12, 14—16, 19—21, 28, 29).

В конце каждого тома редакторы русского перевода приводят рекомендуемый ими дополнительный библиографический список.

Ч. В. Копецкий, О. В. Абрамов, А. В. Серебряков

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание этой книги было опубликовано в 1965 г., второе — в 1970 г. В течение 70-х годов книга хорошо продавалась, а когда печатание ее было прекращено, возникла необходимость в подготовке нового издания. Однако рассматриваемые в книге проблемы за последнее время значительно усложнились и расширились, поэтому Р. У. Кан не решался браться за это дело в одиночку. Он чрезвычайно благодарен П. Хаазену за то, что тот вошел в его положение и разделил с ним эту непосильную ношу!

Второе издание содержало двадцать две главы. В настоящем издании восемь из них существенно переработаны теми же самыми авторами, другие написаны новыми авторами, некоторые разделены на несколько самостоятельных глав. Кроме того, семь глав посвящено новым темам. Было принято решение изъять главу о сверхчистых металлах, и вместо нее сфокусировать внимание на сегрегациях примесей на поверхностях и межфазных границах — вопросах, в решении которых за прошедшее десятилетие достигнут большой прогресс и которые имеют огромное практическое значение.

Исследования в области физического металловедения проводятся во многих странах мира, это нашло отражение в том, что авторы настоящего издания живут не менее чем в семи странах. Мы гордимся тем, что смогли редактировать истинно интернациональный текст, каждый из нас сам работал в нескольких странах. Мы хотим выразить здесь нашу признательность всем нашим авторам за их трудную и эффективную работу, быстроту и терпение к редакторским требованиям!

Объем этой книги увеличен на 50 % по сравнению со вторым изданием, которое в свою очередь на 20 % больше первого. Но даже для того, чтобы книга не превысила названных пределов, были введены драконовские ограничения и жесткий отбор, это неизбежно, если мы хотим, чтобы книга раскупалась. Редакторы и издатели сделали все возможное, чтобы цена книги была минимальной.

Главам по двум проблемам в книге отведено наибольшее место, они относятся к наиболее популярным областям металловедения и посвящены фундаментальным вопросам, таким как фазовые превращения, включая затвердевание (центральную тему физического металловедения), дефектам и диффузии. В то же время мы уделили больше внимания экспериментальным методам и их основополагающим принципам, в частности микроскопии. Поскольку по стандартным аспектам рентгеновского рассеяния существует огромное количество литературы, в главе по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов значительное внимание уделено рассмотрению менее известных вопросов. Из-за недостатка места мы с сожалением решили не включать главу по коррозии.

Иногда трудно провести четкое разграничение между физическим металловедением и металлургией, но мы приложили максимум усилий для выявления этих различий, чтобы ограничить книгу ее первоначальной темой. В то же время в книге неизбежно время от времени обращается внимание на неметаллы, особенно, когда они служат модельными материалами для металлических систем.

Книга может служить основой для занимающихся практической деятельностью научных работников, которым необходимо ознакомиться со сравнительно новыми для них областями или к которым они хотели бы вернуться после перерыва в несколько лет. Она также будет полезной для аспирантов, начинающих исследовательскую деятельность или изучение специальных курсов.

Мы благодарны И. Дж. Соутберг и доктору А. П. де Руйтеру из Северно-Голландской издательской компании за их большой редакторский и административный вклад в подготовку этого издания, и, в особенности, отмечаем добродушную решимость доктора В. Х. Уиммерса, исполнительного директора компании, осуществить это третье издание. Мы благодарим сотни ученых, представивших для публикации свои иллюстрации, все они отмечены в подрисуночных подписях.

Из авторов первого издания нет в живых Роберта Франклина Мейла, написавшего исторический обзор. Поэтому он не участвовал в этом издании, но один из них написал краткое дополнение, отражающее состояние вопроса в наше время, и обновил библиографический список. Роберт Мейл был одним из основателей современной науки физического металловедения, внесшим свой вклад в ее развитие непосредственно, а также руководя и поддерживая многих металловедов, работающих одновременно с ним. Мы посвящаем третье издание его памяти.

Апрель 1983 г.

Роберт У. Кан, Париж
Петер Хаазен, Гетинген

Глава 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

Р. Ф. Мейл [1] *R. F. Mehl*

В этой главе прослеживается развитие физического металловедения, начиная с древних времен. При этом весь рассматриваемый отрезок времени условно разделен на четыре периода: до XIX века, XIX век, с 1900 по 1940 гг. и с 1940 г. до наших дней.

Первый период начинается с античных времен, поэтому данных по нему сохранилось очень мало, однако в последние годы этого периода в области физического металловедения появились некоторые важные идеи. Во втором периоде наука и техника достигли ранней зрелости, и к физическому металловедению был впервые применен истинно научный подход. К концу этого периода в физическом металловедении появились свои признанные авторитеты. В третьем периоде физическое металловедение начало постепенно принимать современные черты, и, наконец, в четвертом периоде наступил его расцвет, результаты которого столь очевидны в настоящее время.

Физическое металловедение было, и в значительной мере является тесно связанным с процессами получения металлов, так как в течение длительного исторического периода получением и исследованием металлов занимались одни и те же специалисты. В последнее время различие между этими двумя направлениями стало более резким, хотя при этом следует отметить их тесную связь.

До XIX века

Прежде всего люди научились выплавлять медь. По-видимому, это произошло еще до времен Шумера, где-то в горах Западной Азии на северо-западе Персидского залива около 430 г. до н. э. (хотя все даты вплоть до 2000 г. до н. э. весьма приблизительны). Самородные золото и медь использовались и ранее, по крайней мере около 5000 лет до н. э. Уже в то время природные объекты подвергались ковке, обрабатывались с целью придания им определенной формы, и даже отжигались для восстановления способности к формованию. Таким образом, уже в давние времена имелись некоторые познания в области механического упрочнения, отпуска и горячей обработки, что попадает в сферу интересов физического металловедения.

Плавление металлов и их литье начали широко использовать к 3800 г. до н. э. Проанализировав все имеющиеся в наличии сведения, можно констатировать, что серебро, золото, медь, свинец и железо были известны к 2000 г. до н. э., а бронза, несомненно, была известна еще раньше. Образ жизни кочевых племен и развитие торговых связей между государствами Азии и Западной Европы способствовали распространению знаний о способах получения и обработки металлов. К 2000 г. до н. э. металл уже широко использовался в Средней Европе, а к 1800 г. до н. э. в Англии было освоено получение бронзы. Однако железоникелевые метеориты начали использоваться существенно раньше. Неудивительно, что вскоре после освоения секретов выплавки меди начали получать и другие металлы, такие как свинец и цинк. Поскольку имеющиеся исторические данные скудны и неточны, трудно проследить пути развития и распространения металлургических процессов. Можно только предполагать, что новые металлургические методы в различных местах развивались независимо друг от друга.

Есть основания предполагать, что выплавка железа, а возможно и производство стали впервые появились к 2800 г. до н. э. Секретами выплавки железа владел египетский фараон Тутанхамон, однако наиболее древнее упоминание о железе относится ко временам существования в древней Месопотамии шумерского города Ур (третье тысячелетие до н. э.). Железо тех времен было, конечно,

[1] С добавлениями Р. У. Кана.

губчатым, а изготовление изделий осуществлялось путем ковки горячего металла. Железо широко использовалось для изготовления оружия, этим объясняются, например, военные успехи Хеттского государства. С распространением примитивных воздуходувных печей появилась возможность создания более высоких температур и, следовательно, получения чугуна, который при обработке в окислительной среде превращался в ковочное железо. Развитие способов получения этого материала, а также некоторых других, во многом стимулировалось потребностями в высококачественном оружии. Точная дата освоения производства стали в настоящее время не установлена. Однако можно утверждать, что сталь имелась у древних римлян. Первую сталь получали путем науглероживания железа, и этот процесс оставался основным до XVIII века, т. е. до того времени, когда сталь начали выплавлять в тиглях и затем обрабатывать.

Исторические факты и документальные свидетельства, по которым можно было бы судить о ранних познаниях в области физического металловедения, весьма скудны — по химическому составу и форме сохранившихся до наших дней древних изделий можно лишь догадываться, как осуществлялось их изготовление. Некоторая информация о металлах содержится в рукописях Плиния (23—79 гг. н. э.). Из последующего периода вплоть до XVI века до нас дошли лишь отрывочные сведения, касающиеся изготовления и обработки доспехов и мечей. Наиболее полно состояние достижений в области металлургии отражено в написанном Агриколой в 1556 г. знаменитом труде «De Metallica».

Несмотря на то, что в течение прошедших веков были развиты способы ковки, термообработок и получения новых сплавов, наибольшее внимание уделялось все-таки металлургическому извлечению металлов из руд. Например, на основании исторических документов можно заключить, что химия как наука выросла из недр практической металлургии, и особую роль в этом сыграло купелирование свинца. Отличить ученых, занимающихся проблемой получения металлов, от химиков в те времена было практически невозможно. Длительное время среди ученых велась дискуссия по поводу возможных механизмов окисления; теория флогистона объясняла увеличение массы при окислении потерей флогистона, и она оставалась господствующей до тех пор, пока не была опровергнута Лавуазье (1788 г.).

В начале XVII века Фрэнсис Бэкон написал о возможности получения сплавов. При этом он перечислил неожиданно большое количество различных сплавов, среди которых встречаются и весьма необычные. Кроме того, он привел имеющиеся в то время сведения о степени сплавления, о цвете сплавов, их «гибкости» и стабильности (изменчивости). Из приведенных данных, так же как и из труда Агриколы, однако, следует, что за многие столетия мало что изменилось в полученных еще в древности знаниях о способах получения и обработки металлов. Что касается стали, получаемой путем науглероживания ковкого железа, и самого ковкого железа, то многое здесь было получено чисто эмпирически. И на Западе, и на Востоке были развиты сложные процессы изготовления одновременно и красивых, и удобных стальных мечей, среди которых наибольшую известность снискала дамасская сталь. При этом были разработаны причудливые способы закалки, проведение которых основывалось на «таинственном» действии необычных закалочных сред.

Развитию науки о твердых металлах предшествовало развитие кристаллографии и минералогии, поскольку минералы, являясь природными образованиями, были широко доступны. Кроме того, наличие упорядоченности формы минералов предполагало существование порядка в самой природе, что способствовало развитию науки о минералах. В исследовании минералов и металлов имеется много общего, и поэтому знания, полученные в минералогии, часто оказывали существенную помощь физическому металловедению.

Минерологи одними из первых признали существование поликристаллических агрегатов. Некоторые работы этого периода необычайно интересны. Например, Хилл (1748 г.) считал застывание процессом образования зародышей и их последующего роста, что является ярким примером научного предвидения. Он проводил травление горных пород в кислотах и наблюдал под микроскопом кристаллические зерна. Более того, он догадывался о существовании диффузии. Григнон (1775 г.), занимавшийся выплавкой чугуна и стали, наблюдал, что при

застывании металла иногда образуется столбчатая структура и, вероятно, предполагал, что металлы являются агрегатами, состоящими из мелких кристалликов. Ему принадлежит знаменитый рисунок дендрита, полученного при медленном застывании железа при литье, который до сих пор воспроизводится в репродукциях. Григнон, также как и Ринманн в Швеции (1774 г.), занимался микроскопическими исследованиями протравленных поверхностей металлов; в этот период времени многие ученые наблюдали «зерна» в твердых телах. Похоже также, что Григнон предполагал существование твердых растворов. Де Морве (1776 г.) полагал, что затвердевание в действительности является кристаллизацией. С точки зрения современного читателя весьма удивительно, какой силой научного предвидения обладали ученые в те далекие годы.

Очень часто имена людей, встречающиеся здесь в связи с анализом этапов развития физического металловедения, принадлежат ученым, известным в других областях науки. Так, Гук (1665 г.) занимался металлографией: он исследовал при малых увеличениях кончик иглы и лезвие бритвы; Ньютон (1672 г.) изучал поверхность изломов; Реамюр (1722 г.) большое внимание уделял металлам (он сыграл важную роль в развитии металлургической промышленности во Франции). В круг его интересов входило исследование строения зерен в металлах, у него были также собственные идеи относительно процесса затвердевания. А его размышления о природе физических процессов, происходящих при термообработке стали, и сейчас выглядят вполне современными. Следует также отметить, что он предвидел влияние размера зерна аустенита на процесс закалки. Вот коротко и все, что известно о развитии металлографии до времен Сорби.

Предположение о наличии аллотропии железа, которая, как стало ясно позднее, имеет фундаментальное значение, было сделано очень давно. Так, Гильберт (1600 г.) обнаружил, что железо при нагреве теряет свои ферромагнитные свойства. Вначале существовали ошибочные теории, объясняющие аллотропные превращения, например теория β-железа. Наиболее достоверное объяснение аллотропии было предложено Бергманом (1781 г.).

Среди других наук, имеющих отношение к развитию металловедения, следует упомянуть также механику. Основы ее были развиты еще до 1800 г. Есть сведения, что Галилео Галилей определял предел прочности металла на разрыв путем измерения длины медного стержня, который должен бы был разрушаться под действием собственной массы. Несколько позже (1660 г.) Гук сформулировал свой знаменитый закон, вслед за которым в начале следующего столетия были выведены основные соотношения теории упругости, рассматриваемые как составная часть физического металловедения.

Попытки выяснить природу стали предпринимались и после Реомюра. Бергман (1781 г.) довольно точно объяснил природу стали, кованого и литого железа, связав их свойства с влиянием углерода. Широко распространенная в то время теория флогистона утверждала, что сталь при закалке и, следовательно, при упрочнении приобретает флогистон. Однако Клот (1798 г.) получил достаточно прямое доказательство решающей роли углерода, которое было вскоре подтверждено другими исследователями. Таким образом была подготовлена почва для дальнейшего развития физического металловедения в XIX веке.

XIX век

Как хорошо известно, девятнадцатый век ознаменовался бурным развитием естественных наук — химии, физики и механики. Открытия и успехи, достигнутые в этих областях, незамедлительно нашли применение и в физическом металловедении, где наблюдалось исключительно плодотворное сплетение различных научных дисциплин. Металловедение, ранее занимающееся исключительно проблемами твердого тела, существенно расширило сферу своих интересов. Вклад металловедения в развитие многих фундаментальных дисциплин стал весьма весомым.

Большинство достижений в области металловедения было обусловлено быстрым развитием новых методов получения стали, в частности методов Бессемера—Келли и Сименса—Мартена. Несмотря на то, что еще Хантсман (1740 г.) занимался выплавкой стали в тигле, широкое производство дешевой стали двумя

упомянутыми методами начало развиваться только во второй половине XIX века. Большинство научных проблем, привлекавших внимание ученых металловедов, вытекало из практических наблюдений на металлургических предприятиях. Эта тенденция до некоторой степени прослеживается и сейчас, хотя и не столь явно, как в прошлом веке.

Четкого разграничения между областью, занимающейся получением металлов, и физическим металловедением не существовало вплоть до конца столетия, когда в связи с быстрым ростом количества информации специализация сделалась неизбежной. (В наше время также прослеживается устойчивая тенденция к специализации и дроблению различных областей знаний, что весьма прискорбно, но неизбежно).

Следует обратить особое внимание на методы измерений, которые играют важную роль в любом исследовании. Зеебек открыл явление *термоэлектричества* в 1821 г., однако первый пирометр, нашедший практическое применение, был изготовлен только после изобретения Ле Шателье (1888 г.) платина-платинородиевой термопары, которая с тех пор остается одним из основных измерительных приборов любого металловеда. В 1877 г. Сименс изобрел термометр сопротивления. Разработка качественных микроскопов началась позднее.

Как уже отмечалось, исследования в области минералогии и кристаллографии оказывали и оказывают значительное влияние и на физическое металловедение. В XIX веке *кристаллография* существенно продвинулась вперед. В 1830 г. Гессель продемонстрировал 32 класса кристаллов, а в 1849 г. Бравэ сделал вывод в возможности существования 14-ти трансляционных решеток. Значительно увеличился объем знаний описательного характера относительно природы и поведения кристаллов. В кристаллографии начали применять индексы Миллера (1839 г.), которые использовались также в областях, тесно связанных с физическим металловедением, например в работе Ройша, опубликованной в 1867 г., посвященной исследованию линий скольжения и двойникования в минералах.

В конце XIX века Федоров (1891 г.) в России, Шенфлиц (1891 г.) в Германии и Барлоу (1894 г.) в Англии независимо друг от друга развили теорию совершенной кристаллической решетки, которая привела к установлению 230 пространственных федоровских групп — максимально возможного числа способов расположения атомов в трехмерном пространстве. Полное экспериментальное подтверждение этого было получено только в следующем столетии, когда был открыт и развит метод дифракции рентгеновских лучей. Теоретическое обоснование существования пространственных групп послужило значительным толчком в развитии кристаллографии. Тем не менее, пространственные решетки реальных металлов еще не были известны: например, о железе было известно только то, что симметрия его решетки — кубическая. В то время, когда плоскость двойникования в α-железе была определена в индексах Миллера, о расположении атомов на этой плоскости ничего не было известно.

Не было также полного согласия и в том, что *зерна* реальных металлов, существование которых уже давно признавалось, действительно являются кристаллитами. К концу девятнадцатого века эти неопределенности постепенно исчезли. Множество фактов убедило ученых в существовании определенных закономерностей. К таким фактам относятся установление реального существования кристаллической структуры у металлов, геометрические характеристики структуры Видманштетта, наблюдаемой в метеоритах, а позднее в сталях, получение идиоморфных кристаллов, геометрическая регулярность двойниковых областей и линий скольжения.

Хотя Сорби и можно было бы считать основоположником металлографии, как будет ясно в дальнейшем, не он первым начал исследовать металлы под микроскопом. Эти исследования впервые были начаты П. П. Аносовым, который в 1841 г. за тридцать лет до исследований Сорби изучал под микроскопом образец дамасской стали, покрытый водой. Результатом его работы стало создание травителей. Дж. Р. фон Фукс (1851 г.), анализируя поверхности сколов железа, пришел к выводу, что оно имеет кубическую или ромбоэдрическую симметрию.

Работы Сорби осуществили революцию в физическом металловедении того времени. Будучи петрографом, он применил методы петрографии к исследованию стали: делал тонкие срезы (что не является необходимым), полировал их, травил

и делал зарисовки. Первые его фотографии при девятикратном увеличении были сделаны в 1864 г., однако его работа не была опубликована вплоть до 1887 г. В дальнейших исследованиях он использовал большее увеличение; он наблюдал и впервые описал «составляющие перлы», *перлит* (позднее так названный Хоу). Сорби установил, что перлит является структурой, образованной при распаде гомогенной высокотемпературной фазы, причем его образование подавляется при закалке. Таким образом, он совершенно отчетливо выявил наличие аллотропии в сталях, сравнивая ее с установленной ранее аллотропией иодида серебра; он наблюдал ферритную структуру Видманштетта в доэвтектоидных сталях, которая была сходной со структурой, выявленной Видманштеттом в Аграмском метеорите в 1808 г. Основная цель работ, последовавших вскоре за исследованиями Сорби, сводилась к выяснению возможности обнаружения в сталях после травления при соответствующем увеличении структур, сходных с метеоритными фигурами Видманштетта. До опубликования работ Чернова и Мартенса в печати о полученных результатах ничего не сообщалось.

Как это ни странно, но работа Сорби вызвала в Англии на удивление малый интерес. В 1878 г. в Германии Мартенс начал металлографические исследования, включающие наблюдение поверхности излома, разработку методов полировки и травления и изучение микроструктуры сплавов. Эти исследования привели к появлению работы Веддинга (1885 г.), которая помогла на время возобновить интерес к работам Сорби, но затем он опять полностью пропал.

В XIX столетии существенно возрос интерес к природе стали. Карстен (1827 г.) выделил из мягкой стали карбид, который, как доказал в 1888 г. Абель, является соединением Fe_3C. Значительное оживление в изучении стали началось с момента выявления Черновым наличия подлинной аллотропии железа и связанных с ней критических точек. В 1861 г. Чернов опубликовал свою классическую экспериментальную работу, в которой показал, что сталь нельзя закалить до тех пор, пока она не будет нагрета выше определенной «критической» температуры. Тайт в 1873 г. продемонстрировал аллотропию железа путем измерений термо-э. д. с. Не может быть сомнений, однако, в том, что дальнейшие успехи теории термообработок определялись, в первую очередь, результатами металлографических исследований и введением правила фаз, хотя, как будет видно в дальнейшем, это утверждение доказано не в полной мере.

Теория закалки была излюбленным предметом обсуждения в конце XIX века. Сорби в это время обнаружил структуру, которая позднее была названа «мартенситом», хотя, однако, он неправильно объяснил ее природу. Осмонд назвал эту структуру в честь металлографа Мартенса. Практика наименования структур в честь тех, кто внес свой вклад в понимание их природы, продолжалась и в дальнейшем. Например, аустенит получил название в честь Робертса-Остена, и позднее, бейнит — в честь Бейна, а Хоу основал практику применения минералогического суффикса «ит». Некоторые термины, одно время широко используемые, например троостит и сорбит, перестали употребляться главным образом из-за отсутствия определенности в их принадлежности к какой-либо структуре. По мере накопления знаний в области металловедения терминология стала значительно точнее, хотя, несомненно, в дальнейшем она будет время от времени изменяться. Осмонд, Робертс-Остен, Хоу и Совер считали, что мартенситу придают твердость сохранившиеся аллотропные фазы, в особенности β-железо, которое само по себе является некоторой кристаллической структурой. Одни исследователи объясняли свойства мартенсита существованием в нем особого карбида, другие — наличием больших внутренних напряжений. Этой полемике не было конца вплоть до следующего столетия, когда при помощи дифракции рентгеновских лучей было доказано, что β-железо является неферромагнитной разновидностью объемноцентрированного кубического α-железа.

Отсутствие понимания кинетики распада аустенита явилось серьезным тормозом на пути теоретического обоснования процесса закалки стали; смешанные микроструктуры, образуемые при охлаждении в определенном диапазоне температур, зачастую считались единственными в своем роде. Исследования в этой области значительно упростились, когда возникла идея использовать метод изотермической обработки. В конце прошлого века начали широко изучать природу пластической деформации металлов и ее связь с кристаллографией. Ранее

уже наблюдалось механическое двойникование: впервые его обнаружил Ньюманн в железоникелевых метеоритах, а позднее — Престель в промышленной низкоуглеродистой стали. Ньюманн определил плоскость двойникования, вдоль которой формировались механические двойники в α-железе как плоскость {211}, с тех пор эти двойники известны как *зоны Ньюманна.*

Особенно важное значение имело открытие Эвингом и Розенхайном в 1899 г. того, что металлы — в данном случае олово — деформируются путем взаимного *скольжения* различных частей кристалла по кристаллическим плоскостям (плоскостям скольжения), которые, как было обнаружено, пересекаются между собой. Это наблюдение явилось первым важным шагом на пути выяснения природы процесса деформации в металлах. При этом было положено начало развитию теории упрочнения, которое наблюдается за счет затруднения скольжения по пересекающимся плоскостям. Вскоре после этого Мюгге проанализировал с кристаллографической точки зрения полосы скольжения, наблюдаемые при деформации на поверхности образцов, и установил, что они в случае Cu, Au, Ag и Pb соответствуют скольжению по плоскостям {111}. Эта работа открыла новый этап исследований в данной области.

Исследованию механических свойств металлов стали уделять значительно большее внимание потому, что бурно развивающаяся промышленность нуждалась в новых материалах. В 1807 г. английский физик Томас Юнг ввел понятие *модуля упругости*, и тем самым заложил основу теории упругости, которая начала широко развиваться в последующие годы. В 1826 г. Барлоу опубликовал результаты работ по определению предела прочности различных материалов.

В 1822 г. Томас Тредгольд, основываясь на работе Юнга, опубликовал трактат по испытанию материалов. В то время началось широкое строительство железных мостов, и это привело в первую очередь к необходимости изучения поведения балок под напряжением и к необходимости контроля напряжений в каркасных конструкциях. Изучением этих проблем занимался Виппл, который в 1847 г. представил результаты первого корректного анализа. Основные требования к методам испытания материалов были сформулированы и обоснованы к 1870 г.

Механические испытания привели к открытию нового явления — *деформационного старения*, которое впервые было обнаружено Кентом. Он заметил, что холодная обработка понижает предел упругости, сдвигает предел текучести и связанное с ним удлинение, а последующее старение восстанавливает их. Мартенс в 1890 г. обнаружил явление *синеломкости* в стали. Результаты наблюдений Кента и синеломкость являются проявлением одного и того же явления, хотя существование этой связи долгие годы не признавалось.

Основой для проведения механических испытаний и, более того, для развитой в последующие годы теории пластичности является понимание явления упругости. Большой вклад в развитие теоретических основ теории упругости внес Коши (1822 г.). Он показал, что напряженное состояние можно описать шестью компонентами тензора напряжений, и определил главные плоскости приложения напряжений. Для случая анизотропных кристаллов он нашел 21 независимую постоянную, 15 из которых являются константами упругости. Версеринг в 1849 г. установил, что величина модуля Юнга в меди, подвергнутой холодной обработке, больше, чем в отожженной. Полученные ранее (1828 г.) Пуассоном уравнения равновесия упругих тел были применены к различным случаям циклической и статической упругости.

В 1829 г. Пуассон определил отношение относительного уменьшения поперечных размеров образца при продольном растяжении к относительному удлинению и получил величину, которая теперь известна под названием *коэффициента Пуассона*. К 1871 г. разработка теории упругости была практически полностью завершена. Теория пластичности, однако, еще долгое время оставалась загадкой. Для ее создания пытались применять различные феноменологические теории, основанные на принципах вязкого течения. Сравнительно недавно развитая теория дислокаций обещает пролить свет на природу пластичности, однако, как будет видно ниже, вопрос о природе пластичности до сих пор является неразрешенным и даже спорным.

В 1835 г. Вебером на поликристаллических металлах был обнаружен эффект восстановления упругой деформации. Однако механический гистерезис при разгружении и повторном нагружении металлов в пластической области не был установлен вплоть до 1881 г., когда Баушингер обнаружил, что при изменении знака напряжений образец деформируется значительно легче, чем в случае повторного нагружения образца в том же направлении. Это различие известно как *эффект Баушингера*.

Несмотря на то, что большинство из упомянутых эффектов было очень трудно объяснить, при их изучении было открыто много других фундаментальных явлений. Одним из примеров является открытие Людерсом в 1860 г. *линий скольжения*. Впоследствии было установлено, что они возникают во время пластической деформации, происходящей при напряжениях, соответствующих нижнему пределу текучести. В большинстве современных работ по природе процесса текучести существование полос Людерса является отправной точкой. В начале века был открыт и исследован эффект разрушения металла под действием циклических напряжений, т. е. *усталость*. Однако классической считается работа, выполненная Велером в Германии в 1860—1870 гг., которая включала в себя анализ воздействия циклических напряжений при растяжении, кручении и изгибе. Он установил, что металлы, подверженные циклическим воздействиям, с течением времени разрушаются. Зависимость амплитуды напряжения S от логарифма среднего числа циклов N напряжения, предшествующих разрушению, образуют S—N-кривые. Велер отметил также, что при циклических нагрузках вредное влияние оказывают канавки на поверхности образца. Таким образом, была разработана методика испытаний на усталость, имеющая весьма важное значение для промышленности. И хотя в то время было получено бесчисленное множество S—N-кривых, механизм, в соответствии с которым возникает усталостный излом (или, на самом деле, любой излом), не имел еще в те годы строгого объяснения.

Исследования, которые проводились главным образом инженерами-испытателями, носили в большинстве своем чисто описательный характер и опирались на весьма примитивные теории. Об упругих и пластических свойствах отдельного зерна в поликристалле было известно очень мало, практически ничего. Для того, чтобы разобраться в этом вопросе, необходимы были монокристаллы, а до начала XX века это не представлялось возможным.

Хотя еще в древние времена после холодной механической обработки металлы отжигали для повышения пластичности, необходимой при дальнейшей холодной обработке, и таким образом их фактически подвергали *рекристаллизации*, до XIX века этот процесс не получил объяснения, и элементы познания в этой области были в основном весьма тривиальными. Как будет показано в дальнейшем, процессы, сопровождающие отжиг металлов, предварительно подвергнутых механической обработке в холодном состоянии, на самом деле весьма сложны, и проблема их объяснения до сих пор является актуальной.

В 1858 г. Ногус наблюдал, как платиновые проволочки, медленно нагреваемые в слабом газовом пламени, принимали ярко выраженный кристаллический вид. Вероятно, это было первое наблюдение роста зерна или даже какой-либо формы рекристаллизации. Первое систематическое исследование отжига металлов, подвергнутых предварительно холодной обработке, провел Калишер (1881—1882 гг.). Он обнаружил, что при нагреве листового цинка возникали большие зерна; в то время, как холодная обработка приводила к образованию структуры с мелкими зернами, при нагреве они увеличивались в размерах. Одновременно с наблюдениями изменения структуры Калишер исследовал соответствующие изменения свойств. Ледебур (1883 г.) установил, что размер зерна после рекристаллизации будет тем больше, чем выше температура рекристаллизации и чем длительнее отжиг. Стидом (1898 г.) было установлено, что рекристаллизация происходит путем *образования зародышей и их роста*. Эвинг, Розенхайн и другие исследователи изучали влияние температуры на размер зерна. Отмечая огромное влияние температуры, они почему-то не принимали во внимание влияние на рекристаллизацию растворенных в металле примесей. Вся их работа в целом имела незавершенный вид.

Рассматривая различные события XIX века, можно отметить, что многие открытия в завуалированном виде представляли собой отправные точки, из

которых в следующем веке было «возведено здание», называемое сейчас физическим металловедением. В настоящее время оно является одним из важнейших научных направлений. Примером этого являются основы «физики металлов», которые в настоящее время зачастую расширяются до «физики твердого тела». Изучая электропроводность сплавов, Матиссен в 1867 г. сформулировал *правило Матиссена;* совершенно очевидно, что он, как и некоторые исследователи до него, признавал существование твердых растворов, опережая тем самым Вант-Гоффа. Матиссен также признавал существование промежуточных фаз и утверждал, что подобные фазы ни в коей мере не должны быть химическими соединениями в обычном смысле этого термина, т. е. строго подчиняться простому правилу валентности, употребление которого в то время было очень модным. Позднее (1908 г.) Н. С. Курнаков и С. Г. Жемчужный для изучения реакций, протекающих в твердых телах, использовали явление электропроводности. Эти реакции сейчас известны как *реакции типа порядок—беспорядок*. Еще в 1784 г. Ачард предположил, что между электро- и теплопроводностью имеется сходство. Позднее Видеман и Франц (1852 г.) выразили это сходство в хорошо известном законе, который в 1881 г. уточнил Лоренц. Как было отмечено выше, термоэлектрические явления были открыты Зеебеком. Чтобы изучать перечисленные явления, а также чтобы проводить температурные исследования и обычные механические испытания, такие как испытание на прочность, необходимы были соответствующие измерительные приборы, дающие возможность систематического исследования строения и свойств сплавов.

Важным этапом в изучении строения сплавов явилось установление Уиллардом Гиббсом правила фаз (и общих принципов равновесия термодинамических систем). Это правило в весьма завуалированной форме было опубликовано в 1876 г. в журнале Коннектикутской Академии. Позднее оно было найдено немецкими физико-химиками. Значение этого правила для изучения строения сплавов отмечали Юптнер (1898 г.) и Ле Шателье. Распространение *правила фаз Гиббса* на многокомпонентные системы, в частности на металлические системы, было предпринято Алькемадзе (1893 г.) и особенно Рузбумом (1899 г.). Условия равновесия, поясняемые правилом фаз Гиббса, широко применялись в физике, и совместно с работами ранних химиков-термодинамиков легли в основу понимания равновесия среди всех фаз, которые могут быть образованы данным веществом. Таким образом, правило фаз стало основой для интерпретации условий равновесия в физическом металловедении так же как и при получении металлов.

Исследование Рауля по снижению точки замерзания растворов привело к изучению амальгамм и вскоре после этого, к *диаграммам состояния сплавов*. В течение столетия было выполнено много работ по определению начальных температур затвердевания бинарных сплавов. В 1890 г. Ванг-Гофф отметил аналогию между твердыми и жидкими растворами. Он также как и Маттиссен полностью признавал наличие твердых растворов. Дальнейшее развитие термодинамики и теории растворимости еще предстояло, но основные направления были уже установлены. Физико-химики, особенно Нернст, начали формулировать основы *электрохимии*, которая наряду с развитием термохимии и термодинамики обеспечила в последующий период возможность правильного определения *химического сродства* через понятие о понижении свободной энергии, заменив существующие ранее весьма неопределенные, чисто качественные идеи и неадекватную концепцию теплоты реакции.

Робертс-Остен изучал фазовое строение сталей, применяя ранее полученные данные по критической температуре существования фаз, и установил природу твердого раствора фазы, впоследствии названной в честь него. Используя результаты этих исследований, а также работы Осмонда по термическим исследованиям критических точек сталей, и применяя правило фаз Гиббса, Рузбум построил классическую диаграмму равновесия для системы Fe—Fe_3C. Эта диаграмма имела важное значение для изучения строения металлических и других систем. За работой Рузбума последовали исследования Гейкока и Невилла по построению диаграммы системы Cu—Sn: таким образом были заложены основы теории построения диаграмм состояния различных систем вне зависимости от того, из скольких компонент они состояли. Со временем, по мере роста объема информации, эти знания пригодились при изучении атомных и электронных свойств, определяющих строение сплавов. Именно этой проблеме в настоящей монографии уделяется наибольшее внимание.

Наряду с уяснением сути и условий существования равновесного состояния физико-химики к концу столетия заложили основы физической кинетики. Уже давно было известно, что химические реакции могут протекать медленно или быстро, а также, что их скорости могут существенно изменяться под влиянием температуры. Когда в 1896 г. в Англии Робертс-Остен определил скорость диффузии золота в твердом свинце (и, что интересно, представил данные, хорошо совпадающие с результатами значительно более поздних исследований), его результаты явились сюрпризом для физиков, занимающихся исследованием твердых тел, так как коэффициенты диффузии оказались существенно большими, чем предполагалось ранее. Наиболее важным оказалось то, что Робертс-Остен установил связь между температурным коэффициентом скорости диффузии и *энергией активации*, введенной Аррениусом в 1889 г. и имеющей большое значение при исследовании твердого тела.

Работы Робертса-Остена (1891—1899 гг.) «Сообщения комитета по исследованию сплавов» значительно способствовали развитию физического металловедения, и особенно это касалось практических задач. Его очень интересовало влияние незначительных примесных добавок на свойства металла. Он считал, что эта проблема должна быть изучена с учетом Периодической системы элементов. Робертс-Остен установил: добавление 0,003 % Sb значительно изменяет скорость окисления расплавленного свинца; что 0,05 % Pb делают золото хрупким; что 0,5 % Fe уменьшают электропроводность меди до 60 % (что, однако, не удивило Матиссена!). Он приписывал подобные эффекты явлению аллотропии, и это ошибочное мнение господствовало в физическом металловедении вплоть до недавнего времени. Ему очень оригинально сопротивлялся Ле Шателье, связывая наблюдаемые эффекты с изменением механических свойств, а не структуры.

В XIX веке, особенно ближе к концу столетия, начали быстро появляться новые и модифицированные сплавы. Фарадей и Стодарт (1820 г.) изготовили несколько сплавов путем отжига скрученных проволочек из различных металлов, а именно из железа и платины. Бертье (1820 г.) получил сплавы железа и хрома и мог бы стать действительно знаменитым! Вольфрамовая сталь впервые была получена Якобом (1857 г.) в Австрии. Муше разрабатывал вольфрамовые стали и исследовал стали, закаленные на воздухе. Однако наибольшим достижением явилась разработка в 1871 г. Гадфильдом марганцевых и кремниевых сталей, что открыло эпоху легированных сталей.

Последние годы XIX века были годами активности тех, кто интересовался микроструктурой сталей. В 1893 г. Совер установил, что размер зерна аустенита увеличивается с дальнейшим повышением температуры по окончании его образования, и он повторил, таким образом, наблюдения Реомюра, но уже на металлографической основе. Крайне удивительно то, что в то время работа Совера не была продолжена, хотя в ней была заложена основа изучения влияния размера зерна аустенита на способность к закалке. Этому вопросу суждено было стать одним из наиболее важных в 30-е годы, но в XIX веке, когда идеи закалки стали были в большинстве своем запутанными, при отсутствии сведений о кинетике реакций в твердом теле, о такой предусмотрительности трудно было и мечтать. Приход XX века был ознаменован стремительным развитием науки и в том числе, конечно, физического металловедения.

1900—1940 гг.

К началу XX века физическое металловедение сформировалось и окрепло. В предыдущем веке были основаны многие его разделы, впоследствии оказавшиеся наиболее важными. Начался наиболее интересный период развития физического металловедения. В начале этого периода возросло значение университетских металлургических факультетов; через некоторое время промышленность проявила свою заинтересованность в проведении более серьезных исследований, и наконец, занятие физическим металловедением стало одной из важнейших профессий.

В самом начале века на передовые позиции вышла «Школа Таммана» в Геттингенском университете. Тамман был фигурой, долго игравшей ведущую роль.

Он вдохнул истинно научный подход в физическое металловедение, добавил фундаментальную информацию во многие ее разделы. Об одном исследовании Таммана следует сказать особо. Он предпринял широкое изучение строения металлических систем главным образом с целью выяснения основных правил строения сплавов и природы фаз в них. В результате было получено огромное количество *фазовых диаграмм*. При этом, однако, не преследовалась цель выяснить все до деталей; необходимая точность была заимствована позднее из других источников.

В начале века было много сомнений относительно того, все ли металлы обладают кристаллической структурой. Вопрос этот оставался открытым вплоть до открытия фон Лауэ в 1912 г. *дифракции рентгеновских лучей* и последующего за этим (1914 г.) открытия Брэггов и др. Метод начал незамедлительно использоваться и произвел революцию в физике твердого тела. Вскоре были определены элементарные ячейки всех известных и многих промежуточных фаз в сплавах. Вестгрен (1922 г.) установил, что α-, β- и δ-железо — все имеют объемноцентрированные кубические решетки (после этого открытия теория β-железа, наконец, отмерла), и что γ-железо имеет гранецентрированную кубическую решетку. В 1923 г. Бейн открыл *сверхрешетки;* существует еще много примеров подобных открытий. Твердотельные реакции, в ходе которых образуются сверхрешетки, получили название реакции «порядок—беспорядок».

В 1935 г. Брэгг и Вильямс написали первую теоретическую работу, посвященную переходу порядок—беспорядок с точки зрения энергий взаимодействия и влияния твердотельной реакции на степень порядка и на кинетику упорядочения. С тех пор этот вопрос стал любимым предметом физиков, интересующихся проблемами физики твердого тела, и по этой проблеме было опубликовано великое множество работ. Незадолго до этого Вестгрен открыл структурные аналоги, существующие в сплавах меди, серебра и золота с металлами подгрупп В. Основываясь на этом, Юм-Розери установил (1926 г.), что в этих соединениях для сходных типов решеток существует определенное отношение валентных электронов к числу атомов. Работа Юм-Розери была очень важной: он показал, что относительный атомный размер растворяемого вещества и растворителя, а также электронное сродство играют определяющие роли при взаимной растворимости двух элементов в твердом состоянии. К этой работе было еще много дополнений, сделанных Юм-Розери и Рейнором.

Таким образом было обнаружено, что среди других факторов, определяющих растворимость элементов в твердом состоянии, важную роль играет размер атома. В 1931 г. Вефер наблюдал, что некоторые элементы расширяют область существования γ-фазы в сплавах на основе железа, в то время как другие ее сужают. Он показал, что это явление определяется размером атомов. Это обобщение оказало существенную помощь металлургам, которым часто приходится иметь дело с легированными сталями сложного состава. Вскоре после этого Лавес указал на существование соединений (*фазы Лавеса*), состав которых определяется только возможным расположением атомов в пространстве. Фазы Лавеса существуют как интерметаллические фазы, к которым следует применять весьма необычные формулы, совсем не согласующиеся с обычными правилами валентности.

Твердые растворы, как и раньше, продолжали интересовать ученых. Физико-химики значительно преуспели в развитии теории растворов, и она, совместно с термодинамикой, была применена и к твердым растворам. Было установлено, что очень важными являются электрохимические факторы. Креман (1931 г.) установил, что жидкие растворы металлов могут подвергаться электролизу. Вскоре после этого Кубашевский применил электролиз к исследованию твердых растворов и обнаружил, что в аустените углерод движется к катоду, т. е. твердые растворы эффективно ионизируются.

В середине рассматриваемого периода значительно возросло количество публикаций по дифракции рентгеновских лучей, так как структура кристаллов была предметом повышенного интереса. Выдвинутое предположение о том, что электрон должен обладать волновыми свойствами, привело Дэвиссона в Германии (1927 г.) к попытке осуществления *дифракции электронов кристаллами* — опыт удался. Таким образом был создан новый метод исследования структур. Вследствие того, что электроны могут проникать в кристалл всего на несколько атомных слоев, этот метод является идеальным для изучения поверхностей, например, для исследования адсорбции.

Очевидное на первый взгляд совершенство кристаллов было весьма обманчивым. Еще в середине рассматриваемого периода это обстоятельство интересовало некоторых ученых, особенно Френкеля, Вагнера и Шоттки (1930—1936 г.), постулировавших возможность существования нескольких типов дефектов — *вакансий* и *межузельных атомов*, так называемых *точечных дефектов* (о других несовершенствах решетки, например о дислокациях, далее будет сказано особо). Джетте (1933 г.) показал, что фаза вюстит FeO является примером кристалла с высокой концентрацией вакансий (атомов Fe). Позднее было доказано, что точечные дефекты необходимо принимать во внимание при рассмотрении многих физических процессов.

В начале века Тамман опубликовал ряд работ, посвященных возможному механизму *фазовых превращений*. Рассматривая вначале затвердевание прозрачных органических кристаллов, а затем и металлов, он указывал на существование двух процессов: образования центров кристаллизации и их роста. Его исследования и теоретически, и экспериментально были развиты Фольмером (1926 г.), который, основываясь на работах Гиббса по капиллярным явлениям и условиям термодинамического равновесия различных систем, заложил фундамент современной теории зародышеобразования.

Тамман в ходе своих исследований обнаружил, что при условиях затвердевания, когда скорость образования центров кристаллизации мала, тогда как скорость их роста велика, можно получить крупные кристаллы, и что, например, кристаллизация при наличии одного зародыша приведет к образованию монокристалла. На основе этих результатов Бриджменом, Чохральским и др. были разработаны вполне удовлетворительные способы выращивания монокристаллов. Таким образом была открыта обширная область исследования свойств монокристаллов, и энтузиазм металловедов—исследователей, столкнувшихся с блестящей возможностью пофантазировать, чрезвычайно возрос.

Среди этих появившихся возможностей одна является весьма существенной — это возможность изучения *пластичности* непосредственно *монокристаллов* отдельно от сложного и зачастую запутывающего картину влияния границ зерен. Классическими в этой области считаются работы Поляни, Шмида и Боаса (собранные в известной книге Шмида и Боаса, опубликованной в 1935 г.). Ими был установлен принцип разложения сдвигового напряжения для случая скольжения; в недвусмысленном виде признан процесс восстановления и т. д. Все это оставалось основой фундаментального изучения пластичности вплоть до развития теории дислокаций. Долгое время считалось, что зерна металла после прокатки, а также и при других способах деформации, обладают некоторой степенью *предпочтительной ориентации*. Вращение монокристаллов во время пластической деформации наводило на мысль о том, откуда возникают преимущественные ориентации. Причины возникновения такой структуры были тщательно проанализированы при помощи дифракции рентгеновских лучей. Результатом этого исследования явилось нанесение Вебером в 1925 г. *полюсных фигур* на старые стереографические проекции, которые стали общепринятыми. Было определено значительное количество таких преимущественных ориентаций, коррелирующих с физическими и механическими свойствами.

Интересно отметить, что в конце рассматриваемого периода стало очевидно, что предел текучести в монокристаллах значительно меньше, чем этого следовало ожидать из расчетов теоретической прочности. Чтобы объяснить эту кажущуюся аномалию, Поляни, Орован и Тейлор независимо друг от друга, но одновременно (1934 г.) постулировали существование *дислокаций* как типа дефекта, который очень легко скользит. За этим последовало много теоретических работ, однако до тех пор, пока с помощью просвечивающей электронной микроскопии не было проведено настоящего экспериментального исследования дислокаций, реального прогресса в этой области не наблюдалось. Именно тогда стало возможным осуществление такого плодотворного взаимодействия между теорией и экспериментом, а затем — видоизмененной теорией и новым экспериментом.

В это время развитие промышленности происходило по многим направлениям. В результате алюминий стал доступным металлом; появились новые сплавы, например аустенитная нержавеющая сталь (Штраус, 1910 г.) и ферритная нержавеющая сталь (Бреили, 1912 г.); были изобретены и разработаны новые процессы и оборудование для прокатки стали такие, как например, непрерывный прокатный стан. В задачи данной главы не входит обзор достижений промышленной металлургии, следует только отметить что развитие индустрии позволило получить новую информацию о поведении металлов, а также сформулировать новые требования.

Испытание металлов в начале века стало носить все более научно обоснованный характер. В 1900 г. Бринель изобрел склерометр, носящий теперь его имя. Изод (1903 г.) и Шарпи (1904 г.) создали испытательный копер; было обнаружено резкое уменьшение энергии ударного излома в сталях при температуре, близкой к комнатной. Появилось много данных по усталости металлов — было изобретено оборудование для новых и более быстрых испытаний на усталость. В справочниках появилось много сведений по различным методам испытаний.

Некоторые исследователи начали интересоваться проблемой «теоретическая прочность и практическая непрочность»; одна из наиболее важных работ в этой области была опубликована в 1920 г. Гриффитсом. Он определил наименьшее напряжение, требующееся для разрушения стекла, и постулировал наличие в нем мельчайших трещин, которые под нагрузкой являются концентраторами напряжений (*трещины Гриффитса*); он постулировал также, что на образование поверхностей излома должна расходоваться энергия. Это утверждение стало основой созданной им в последующем теории.

В этот период вновь обратили внимание на давние наблюдения того факта, что холодная обработка упрочняет металлы. Особое внимание на это обратил Беилби (1911 г.) при развитии «теории аморфного металла». Он считал, что холодная обработка (любого вида, включая полировку) переводит металлы в аморфное и более стабильное состояние. Эта теория была весьма привлекательной и главенствовала довольно длительный период, даже после того, как методом дифракции рентгеновских лучей было доказано кристаллическое состояние металлов, подвергнутых холодной обработке. В 1913 г. Розенхайн расширил теорию Беилби, постулируя наличие слоя аморфного металла на границах зерен. Перечисленные идеи были чересчур упрощенными; вместо них мы сейчас говорим о кристаллических нарушениях, дислокационных структурах и внутренних напряжениях и деформациях. Эта теория, однако, имеет и свои достоинства — она явилась поводом для активной дискуссии, и тем самым способствовала установлению природы явления.

Внутренние напряжения и деформации являлись предметом длительных споров. Появились новые методы, позволяющие измерять внутренние напряжения: за меру внутренних напряжений на микроскопическом уровне было принято уширение линии рентгеновских лучей при их дифракции. В 1911 г. Хайн продемонстрировал макронапряжения, а в 1927 г. для анализа трехмерной системы напряжений Закс предложил метод сечений.

Выяснение природы процессов, происходящих при нагреве металлов, предварительно подвергнутых *холодной обработке*, привело к появлению большого числа новых данных и созданию нескольких теорий. Грард в 1909 г. показал, что уменьшение твердости, наблюдаемое при отжиге меди, предварительно подвергнутой *холодной обработке*, возникает при тем меньшей температуре, чем больше степень холодной обработки (идея фиксированной «температуры рекристаллизации» начала постепенно сдавать свои позиции).

Шарпи, Ле Шателье и Совер (1901—1912 гг.) нагревали металлический образец, в котором был сделан отпечаток Бринеля, и обнаружили область (круг), в которой наблюдались очень большие зерна, полученные в результате рекристаллизации; при этом они совершенно неправильно интерпретировали результаты! Чаппель (1914—1915 гг.) показал, что это явление — результат особого, невысокого уровня деформации, при которой «скорость образования зародышей» мала, в результате чего образуются большие зерна, в то время как большая степень деформации (около отпечатка Бринеля) способствует образованию большего количества зародышей и поэтому зерен меньших размеров. Эта особая степень деформации стала известна под названием «критическая деформация для роста увеличенных зерен» — неудобное и вводящее в заблуждение название. Чаппель был хорошо осведомлен о всех важнейших переменных параметрах, влияющих на рекристаллизацию; несмотря на это, в последующие годы стало обычным представление поведения в процессе рекристаллизации в виде трехмерных диаграмм, на которых конечный размер зерна ставился в зависимость от процента деформации и температуры. Это решение было весьма неудачно, так как при этом пренебрегали другими важными переменными, например временем, начальным размером зерна и т. д.

Карпентер и Елам в 1921 г. опубликовали одну из важнейших в этой области работ, в которой сообщали об исследованиях влияния изотермического отжига на структуру алюминия, предварительно подвергнутого холодной обработке; они наблюдали миграцию границ при росте зерен. Шмид установил, что при повторном нагружении пластически деформированных кристаллов, подвергнутых отжигу без рекристаллизации, обычные кривые напряжение — деформация могут совпасть, что является наглядной демонстрацией восстановления свойств при отжиге.

Процесс рекристаллизации многие ученые пытались объяснить теоретически. Ван Лимпт, например, рассматривал рекристаллизацию как активационный процесс. Вскоре, однако, были проведены более надежные эксперименты, которые позволили усовершенствовать теорию. В 1939 г. Джонсон на основании анализа кривой изотермической рекристаллизации изучал скорости образования зародышей и роста новых, рекристаллизованных зерен. В дальнейшем этот подход широко применялся при анализе многих процессов зародышеобразования и роста.

Теоретические и экспериментальные работы по изучению природы стали и процессов упрочнения продолжали развиваться в ускоренном темпе. Теория β-железа все еще продолжала сохранять свои позиции, внося путаницу в анализ получаемых результатов, однако это длилось недолго. В 1916 г. Хоув и Леви исследовали критическую точку Ar_1 (нижняя критическая точка) и обнаружили, что она тем ниже, чем выше скорость охлаждения. Это исследование совместно с некоторыми другими работами того времени вплотную подошло к построению ТТТ-кривых. Деджин (1917 г.), Портевен и Гарвин (1919 г.) продолжили эту работу, включив в анализ стали с различным процентным содержанием углерода. Они обнаружили, что при определенной скорости охлаждения возникают две термические задержки: одна — при высоких температурах, сопровождающаяся образованием продуктов высокотемпературной реакции — феррита (или цементита) и перлита, другая — при низких температурах, при которой наблюдается образование мартенсита; это стало известным под названием «расщепленное превращение». Глубина закалки была определена как та глубина, при которой в закаленном образце образовался только мартенсит; остальная часть образца состоит из продуктов реакции, образованных при более высокой температуре.

В 1929 г. появилась необычайно обширная работа Бейна и его сотрудников по распаду аустенита при изотермическом отжиге.

Несмотря на большое количество данных в области исследования изотермических превращений, прогресс был чрезвычайно мал. Однако существенно новым было то, что когда ход превращений при различных температурах был представлен в виде графика временной зависимости от температуры, была получена ТТТ-кривая (обычно называемая S-кривой). В своих численных результатах Бейн показал влияние размера зерна аустенита и состава сплава на скорость превращения и их корреляцию с глубиной закалки. При изотермическом превращении образовывались продукты, характерные для данной конкретной температуры, а не смешанные структуры, как это получалось при охлаждении; в результате были получены более простые микроструктуры. Терминология, ранее сильно путаная, стала проще и более определенной. Структура, которая образовалась при промежуточных температурах, хотя она была зафиксирована и раньше, теперь признавалась безусловно единственной в своем роде и получила название бейнит. Несколько позднее Гроссманн (1938 г.) подверг более детальному и строгому математическому анализу влияние различных факторов: химического состава, размера зерен и скорости охлаждения на кинетику распада аустенита.

В этом же году Джомини разработал тест на «конец закалки» для определения глубины закалки (способность принимать закалку), хорошо известный в настоящее время.

Так, наконец, закалка стали как предмет исследования была возведена на превосходный инженерный базис, и был сделан большой шаг в сторону от искусства.

Интересно отметить, что практически одновременно с Бейном субкритические изотермические превращения в стали изучал также Вефер, применяя, как и Робертсон, магнитные и электрические измерения. Одновременность использования различных методов исследований стала проявляться существенно чаще, и до сегодняшнего дня это является серьезной угрозой для всех, кто хотел бы быть оригинальным и первым!

Исследования фазовых превращений в сталях, все ускоряясь, погружались в чисто научные аспекты. В 1939 г. Карпентер и Робертсон обнаружили, что мартенсит образуется не изотермически, а лишь только атермически, и это стало твердым принципом для таких бездиффузионных процессов до тех пор, пока, значительно позднее, не были найдены исключения! В работе, опубликованной в 1929 г. Финком и Кампбеллом, сделано весьма существенное открытие: решетка мартенсита — тетрагональная объемноцентрированная, кроме того, она является переходной — первой из многих, обнаруженных при превращениях твердое тело — твердое тело. Обсуждая эту работу, Бейн предложил атомно-кристаллографический механизм мартенситного превращения — это также был первый предложенный механизм.

Исследования видманштеттовой структуры были продолжены Беляевым (1923 г.). Он доказал, что феррит образуется в виде пластин на октаэдрических плоскостях аустенита, считая их плоскостями спайности, не учитывая того важного факта, что на этой плоскости существует определенная ориентация феррита. К этому вопросу мы вернемся несколько позже. В 1930 г. Курдюмов и Закс, анализируя ориентационное отношение между аустенитом и мартенситом, предложили кристаллографический механизм превращения. Гренингер (1940 г.) доказал, что плоскость, вдоль которой лежит пластина мартенсита, в противоположность ферриту, имеет большие индексы — значительное осложнение для тех, кто любит простые вещи!

Разработанный еще в древности процесс отпуска закаленной стали не испытывал недостатка во внимании. Начали появляться результаты продолжительной работы Коена: были определены стадии отпуска и измерены его скорости.

После работы Робертса-Остена по диффузии вплоть до 1920 г. в этом направлении было сделано очень немного. Однако работа Хевеши по электрической (электролитической) проводимости твердых солей и по *самодиффузии* с использованием меченых атомов стимулировала активность исследований в этой области. Из измерений по самодиффузии были получены данные, которые в дальнейшем оказались полезными во многих других областях, в частности таких, как ползучесть. (Тем, кто сейчас одержим идеей «междисциплинарной науки», вся эта глава показывает, что металловеды всегда работали на стыке наук!). В 1932 г. Грубе опубликовал много данных по обычной диффузии, а Матано (1933 г.) применил решение Больцмана к закону Фика, в результате чего стало возможным рассчитывать изменения коэффициента диффузии с изменением концентрации. Экспоненциальное соотношение между коэффициентом диффузии и температурой подтверждалось неоднократно. В результате десятилетних исследований стала общепринятой точка зрения, что процесс диффузии и другие явления переноса являются активационными. Новая информация стала появляться очень быстро: Зейтц в 1933 г. указал на наличие анизотропии самодиффузии в висмуте; Фонда, Уолкер и Юнг (1933 г.) и Лэнгмюр (1934 г.) измерили диффузию тория по поверхности, по границам зерен и в объеме зерна вольфрама, и вычислили также соответствующие энергии активации. В этот период о механизме процесса диффузии было известно очень мало.

Окисление металлов и сплавов и коррозия долгое время интересовали физиков — металловедов. Возвратимся мысленно в глубины истории: в 1813 г. Дэви установил, что цветные пленки, возникающие на металлах после отпуска, в действительности являются оксидными пленками. В 1886 г. Барус установил, что эти пленки растут тем быстрее, чем выше температура, и увеличиваются со временем по толщине, вплоть до образования окалины. По оксидным пленкам появилось также много других публикаций; например, Тамман (1922 г.) изобрел методы для измерения скорости увеличения толщины оксидных пленок, а также установил несколько аналитических соотношений, среди которых особого внимания заслуживает параболический закон увеличения толщины окалины. Одним из наиболее важных оказалось исследование Пиллинга и Бедворса, опубликованное в 1923 г. Они показали, что параболическая скорость роста оксида достигается, когда данное число атомов металла во время окисления образует оксид, увеличивая при этом объем, и тем самым форсируя дальнейшее окисление, происходящее путем диффузии через оксид. При окислении железа образуется фаза FeO — дефектная структура, в которой, как это уже отмечалось, существуют вакансии в тех местах, где должны были бы находиться атомы Fe. В 1929 г. Пфейл получил косвенное, но убедительное доказательство того, что ион, диффундирующий в FeO, в действительности является ионом Fe. Формулировка Вагнера и Шоттки (1930—1936 гг.), о которой ранее уже упоминалось, базировавшаяся на диффузии отдельного иона, вскоре стала и до сих пор остается классической в этой области.

В 1934 г. было показано, что решетка оксидных пленок имеет фиксированное ориентационное соотношение с решеткой металла, на котором образуется оксид. А это не что иное, как *эпитаксия;* фигуры видманштетта также представляют собой явление прорастающей эпитаксии. Действительно, как было установлено в те годы, все твердотельные превращения обнаруживают эпитаксиальные соотношения между веществом, вступающим в реакцию, и ее продуктом.

Исследование окисления твердых тел оказалось значительно более сложным делом, чем казалось. Портевен, Претель и Джолив (1934 г.) измерили скорость окисления в нескольких растворах железа. Хотя зачастую скорости окисления оказывались приблизительно параболичными, микроструктура сформированных оксидных слоев была очень сложной и не поддавалась анализу как тогда, так и теперь!

Старение было открыто Вильмом чисто случайно в 1906 г. Он закаливал сплав Al—Cu—Mg—Mn, надеясь, что, как в стали, это приведет к упрочнению сплава, но опыт не удался! После длительного уикенда Вильм продолжил измерения, и они действительно показали значительное упрочнение сплава. Это любопытное явление старения оставалось необъясненным до тех пор, пока в 1919 г. Мерика, Вальтенберг и Скотт не обнаружили уменьшение растворимости Cu в Al с температурой и предположили, что старение являлось замедленным процессом образования зародышей новой фазы, которую с помощью микроскопа в то время не могли обнаружить. В истории физического металловедения не было лучшего примера значимости теории для практики; со времени открытия Вильма до появления теории Мерика не было обнаружено никаких новых «стареющих» сплавов, так как никто точно не знал, что же должен представлять собой состав сплава. Но позднее с развитием принципов замедленного образования выделений из твердого раствора такие сплавы появились в изобилии.

В 1935 г. Вассерманн и Виртс провели чрезвычайно важное наблюдение образования переходной решетки, возникающей между решетками матрицы и выделения, сопровождающего стадии, на которых возникает максимальное упорядочение. А затем в 1937—1938 гг. Гинье и Престон (независимо друг от друга) наблюдали изменения в лауэграммах, отражающие даже более раннюю стадию процесса распада, возможно — начальную стадию образования переходной решетки. Образующиеся в результате распада выделения были названы *зонами Гинье—Престона.*

В 30-е годы появилась серия работ по природе структуры видманштетта—микроструктуры, зачастую наблюдаемой в стареющих системах. Эти исследования показали, что образующиеся выделения на любой стадии старения имеют определенное ориентационное соотношение с матрицей, и в результате был сделан вывод об атомно-кристаллографическом механизме образования таких выделений. В настоящее время все эти сведения являются составной частью теории старения.

Было также открыто и изучено явление старения в ферритных сплавах, особенно — в низкоуглеродистых сталях: это — типичные стареющие системы. Началось интенсивное изучение известного уже длительное время *деформацион-*

ного старения в низкоуглеродистых сталях; это явление имеет очень важное значение в промышленности, особенно при производстве листовой стали. Были разработаны и изготовлены стали с пониженной склонностью к деформационному старению.

Явление синеломкости, известное уже ранее, было еще раз исследовано Ле Шателье в 1909 г; им было установлено, что при испытаниях на растяжение температура, при которой металл обладает минимальной пластичностью, зависит от скорости нагружения. В 1919 г. Феттвайс доказал, что синеломкость возникает в результате старения под действием деформации непосредственно в момент проведения испытаний на растяжение.

Таким образом, в конце этого периода факты и теория объединились, и физическое металловедение действительно возмужало.

1940—1963 гг.

Спокойное развитие научных исследований было нарушено второй мировой войной. Большинство исследований этого периода велось для военных нужд. Важным событием является начало использования в 1940-х годах энергии атома. Большие потребности в различных металлах и сплавах способствовали интенсивному развитию физического металловедения.

Чтобы лучше представить успехи этого периода, необходимо, по-видимому, начать с рассмотрения новых методов исследования и приборов. Все возрастающий объем знаний в области оптики элементарных частиц привел к созданию некоторых новых и необычных исследовательских приборов. Например, *полевой ионный микроскоп* (ионный проектор), разработанный Миллером в 1936 г., представил возможность «видеть» атомы на поверхности металла, наблюдать атомы на границах зерен, «видеть» вакансии и дислокации, следить за атомным процессом испарения. Долгое время одной из нереализованных возможностей микроскопии было определение химического состава микроскопических областей — эта мечта была воплощена в жизнь Кастингом (1956 г.) при изобретении *электронно-лучевого микроанализатора* — прибора, дающего сведения о составе области площадью 1 мкм^2. Кроме того, с точки зрения физического металловедения, *электронный микроскоп* помог разрешить наиболее сложные изо всех существующих разногласий.

Разработанный Руской (1931 г.), Зворыкиным (1938 г.) и другими, этот прибор вначале позволял исследовать металлические поверхности с помощью реплик; впоследствии Хайденрайх (1949 г.) и Хирш (1954 г.) разработали метод электронной трансмиссии через тонкую металлическую фольгу; была достигнута степень разрешения порядка нескольких атомных диаметров. Этот метод применялся при физико-металлургических исследованиях практически во всех областях; в дальнейшем можно будет в этом убедиться. Следует упомянуть также о других экспериментальных методах и приборах. К ним относится *микроскоп с полевой эмиссией электронов* (электронный проектор), обладающий чрезвычайно высокой степенью разрешения, особенно удобный для исследования пленок, адсорбированных на металле. Была показана возможность широкого применения искусственно созданных *радиоактивных изотопов*. Использование дифракции электронов дало возможность определения структуры кристалла и ориентации чрезвычайно малых его областей. Наблюдалось также общее развитие всех видов электронных приборов для лабораторных исследований.

Несмотря на работу Таммана и др. по исследованию процесса образования центров кристаллизации и их роста, до конца 1940-х годов не было разработано никаких действительно удовлетворительных методов определения скорости образования центров кристаллизации при затвердевании, когда Воннегут (1948 г.) и Паунд и Ла Мер (1952 г.) изобрели метод объемного диспергирования капелек, который дал возможность проведения количественных измерений. Тернбалл (1958 г.) показал, сколь чувствительны параметры затвердевания к слоям и макроскопическим частицам, адсорбированным на поверхности капелек, и таким образом указал на важность гетерогенного зародышеобразования. По проблеме атомного механизма роста кристаллов в неметаллических системах много исследований было проведено Странским (1938 г. и далее). В 1949 г. Франк заметил, что рост

кристалла значительно облегчится, если его поверхность пересечет винтовая дислокация, и представил доказательство этого, найдя примеры спиралей роста. Чалмерс (1950 г. и далее) изучал топографию границ раздела твердая фаза — жидкая фаза путем декантации. В ходе исследований Чалмерс нашел условия образования субзерна при переходе к ячеистому росту и пролил свет на достаточно сложную проблему образования дендрита; при этом он ввел понятие «*концентрационное переохлаждение*».

Металлургам давно уже было известно о диспропорционально большом влиянии малых количеств примесей на свойства металлов. Когда контролируемое добавление небольших количеств примесей в полупроводники стало иметь важное значение, Пфанн (1952 г.) изобрел процессы «*зонной очистки*» и «*зонного выравнивания*». С помощью этих методов были достигнуты очень высокие степени очистки, и теперь в распоряжении исследователей имеются металлы, свойства которых могут весьма точно аппроксимироваться к свойствам идеального, действительно чистого металла. Кроме того, метод зонной плавки может быть использован для получения металлов с заданным количеством примесей, вводимых при перекристаллизации исходного образца. В настоящее время этот метод применяется ко многим металлам и является весьма удобным для исследований.

Проблема микросегрегации в сплавах, особенно в легированных сталях, существовала довольно долго. Идеальным прибором для их исследования является электронно-лучевой анализатор, который в настоящее время широко используется для этой цели. Эта сегрегация зависит от коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами данного легирующего элемента (принцип, использованный Пфанном), но при наличии значительного числа различных элементов в сталях не все так просто. Немного удивительно то, что при столь значительном годовом объеме производства стали так неактивно изучается механизм ее затвердевания, и, в частности, поведение при этом железа.

Два десятилетия назад мало размышляли над структурой и природой *границ зерен;* считали, что это — просто плоскости, где случайно встречаются два кристалла. Для того, чтобы проверить это, потребовалось много исследований по влиянию границ зерен, например, на пластичность, диффузию и зародышеобразование. Понятие энергии границ зерен очень старо. Первый шаг к более полному пониманию этой проблемы был сделан Брэггом (1940 г.) и Бюргерсом (1940 г.) в результате развития теории дислокаций. Простые границы зерен, которые могут быть описаны одним углом между двумя соприкасающимися зернами (простая наклонная граница) легко были представлены в виде линейно расположенных краевых дислокаций. В дальнейшем, при исследовании ямок травления вдоль малоугловых границ, было установлено, что расстояние между дислокациями точно соответствует углу разориентации двух соприкасающихся зерен. Это простое строение границ должно постепенно усложняться при увеличении угла разориентации, а когда взаимная ориентация двух зерен включает еще и поворот, вместо или вместе с простым наклоном, строение границы становится еще более сложным.

Энергия границ зерен для случая простых границ наклона была рассчитана Шокли и Ридом (1953 г.), а проведенное вскоре измерение относительной энергии границ подтвердило эти расчеты. Наибольшее значение в данной области имела пионерская работа Смита (1948 г.); в то время, как абсолютные значения энергии границ трудно измерить, измерить относительные значения — существенно проще. В последующее время было выполнено много исследований по границам зерен: определено соотношение между несоответствием решеток на границах и коэффициентами диффузии, обнаружены многие проявления пластичности, степень адсорбции растворенного компонента Гиббса и т. д. — т. е. исследование границ зерен дает богатое поле деятельности для физиков-металловедов.

Свободная поверхностная энергия металлов была измерена хорошо известным в настоящее время методом Удинга (1949 г.). Это само по себе очень важно, но поскольку различные внутренние дефекты, такие как границы зерен, образуют на поверхности металла бороздку, абсолютная энергия границы зерна (или двойниковой границы, или дефекта упаковки) может быть тогда определена, когда известна упомянутая поверхностная энергия. Таким образом, физик-металловед,

благодаря эрудиции и воображению погрузился существенно глубже в понимание сути этой очень старой и некоторых новых проблем.

В течение рассматриваемого нами периода было получено много новых термодинамических данных о твердых растворах, главным образом путем применения различных вариантов измерения давления газов, а также при измерениях э. д. с., используя твердые электролиты. Совсем недавно (Рейнор, 1963 г.) были получены доказательства того, что эффективная валентность растворенных атомов может существенно отличаться от обычной валентности, и может быть даже дробной. В достаточно новой работе по электролизу твердых растворов получены удивительные результаты: в некоторых бинарных сплавах атомы (ионы) обоих сортов движутся в одном и том же направлении, но с различными скоростями, в других — в противоположных направлениях, а в чистой твердой меди при электролизе наблюдается эффект Киркендалла, весьма наблюдательного теоретика. Кремний и германий, оба четырехвалентные, содержащие небольшое количество примесных элементов, обладающих валентностью 3 и 5, проявляют особые полупроводниковые свойства; это — основа создания транзистора. В электронике появилось новое направление, базирующееся на поведении сильно разбавленных металлических твердых растворов.

В начале рассматриваемого временного периода особое внимание к себе привлекало изучение механизма диффузии. Хантгингдон и Зейтц рассчитали энергию активации (энтальпию) самодиффузии в меди в предположении, что диффузия протекает по вакансионному механизму, и обнаружили, что полученный результат хорошо согласуется с экспериментально определенными коэффициентами самодиффузии. Экспериментальное подтверждение было получено Киркендаллом (1947 г.), который доказал, что два различных атома в бинарном твердом растворе движутся с различными скоростями в одном направлении с потоком вакансий. Эти вакансии в значительной степени исчезают (хотя частично оседают на порах), уменьшая объем тела и таким образом заставляя двигаться сделанную внутри метку. В то же самое время Даркен (1948 г.) опубликовал свою классическую работу, в которой он отмечал, что движущей силой диффузии должен быть частичный молярный градиент свободной энергии (градиент химического потенциала), а не градиент концентрации, и доказал это. Используя это утверждение, он проанализировал эффект Киркендалла и рассчитал раздельно коэффициенты диффузии для каждого из двух элементов бинарного твердого раствора. Таким образом, опять как и ранее, проявилось взаимодействие физикохимии и физического металловедения. Подобным же образом взаимодействуют физика и механика.

Были предприняты многочисленные попытки получить полное аналитическое выражение для коэффициента диффузии, включающее помимо экспоненциального члена (энтальпии активации) и другие параметры. Этим, в частности, занимался Зенер (1949 г.). Проблема оказалась достаточно сложной, поскольку не так просто определить, каким должен быть энтропийный член при диффузии в сплавах. В настоящее время в этом направлении заметен некоторый реальный сдвиг.

При изучении процесса диффузии было проведено и опубликовано много других исследовательских работ. Например, были определены скорости диффузии по границам зерен, как функция разориентации зерен. Было также проведено измерение поверхностной диффузии с учетом влияния пленок газа, адсорбированного на поверхности; проводились измерения скоростей диффузии вдоль дислокаций — по путям ускоренной диффузии. С переменным успехом проводились исследования с целью оценки влияния «холодной обработки» на скорость диффузии (Путь исследований никогда не бывает гладким!).

Все перечисленное выше относится к диффузии в твердых растворах замещения. Диффузия атомов внедрения проще — такие атомы просто диффундируют вдоль междоузлий, не требуя вмешательства вакансий, поэтому эффект Киркендалла в данном случае не наблюдается. При объединении данных, полученных при прямых измерениях, с результатами расчетов, связанных с образованием выделений, и данными Сноека (1939 г.), полученных методов *внутреннего трения*, был определен коэффициент диффузии углерода в α-железе с точностью до четырнадцатого знака. Однако эта важная область исследований все еще требует

пристального внимания теоретиков. Несомненно, рано или поздно все эти сведения будут объединены с электронной теорией металлов.

В последние годы большое внимание уделялось изучению *вакансий*. По-видимому, они играют важную роль в поведении металлов при различных условиях. В противоположность другим дефектам, таким как дислокации, вакансии являются равновесными дефектами, и их количество определяется равновесной концентрацией в соответствии с кривой «растворимости». Эта кривая была определена из измерений электрического сопротивления закаленных и отожженных образцов. Из этих же измерений были вычислены энергии образования и миграции вакансий. Таким образом вакансии могут закаливаться; в образцах чистых металлов, подвергнутых отпуску, вакансии образуют комплексы и даже закрепляются.

При образовании комплексов вакансии проявляются в виде пустот, зачастую правильной геометрической формы; это имеет место и тогда, когда вакансии образованы вследствие радиационного повреждения (которое упрочняет металлы, но вызывает другие, иногда даже вредные эффекты). Похоже, что в твердых растворах примесные атомы связаны с вакансиями. Вакансии могут взаимодействовать с дислокациями, а при образовании скоплений и сами могут создавать подобие дислокаций. Все эти воззрения сформировались в период 1940—1963 гг., в основном — за последние несколько лет. Вакансионная теория (и факт существования вакансий) в этот период стала важной составной частью многих разделов физического металловедения.

Исследование поведения стали до сих пор сохранило свое центральное место в науке о металлах. Значительная сложность этого вопроса предоставляет много возможностей для исследователя. Это особенно справедливо при изучении фазовых превращений в твердом теле. Было построено большое количество ТТТ-кривых, причем каждая нация ревниво охраняла свою собственную спецификацию и создавала свои собственные ТТТ-кривые! Было проведено всестороннее исследование всех характеристик ТТТ-кривых, особенно основательно этим занимались Хультгрен (1947 г.) и Трояно (1946 г. и позднее). Морфология фаз доэвтектоидных сталей была классифицирована Хенемманом и Шрабером (1933 г.) при исследовании серии образцов, охлаждавшихся с различными скоростями. В начале 1940-х годов дальнейшее исследование образцов, подвергавшихся изотермическим отжигам, позволило получить достаточную информацию для выделения морфологических особенностей сталей — однако было очень сложно найти для них удовлетворительное объяснение.

Бейнит представлял собой весьма интересный объект исследования, однако был неуловим! В начале 1940-х годов было показано, что ориентационное соотношение между ферритом в бейните и матрицей аустенита такое же как и у доэвтектоидного феррита, и что бейнит образовывается с помощью процессов возникновения зародышей и роста, главным образом на границах зерен. В середине этого периода было установлено, что образование бейнита приводит к возникновению поверхностного рельефа. Такой эффект весьма сходен с эффектами, наблюдаемыми в мартенсите; эта особенность приписывалась влиянию предполагаемой полукогерентной поверхности раздела. При исследованиях выяснялось все больше и больше особенностей образования бейнита; скорость роста пластины бейнита линейно изменяется со временем, а различные пластины растут с различными скоростями. Конца до сих пор еще не видно!

Природа и механизм образования *мартенсита* постоянно привлекали внимание физиков — металловедов не только из-за практической значимости мартенсита, но и потому, что история мартенсита в науке весьма драматична. Коен и его коллеги в серии работ, опубликованных в течение рассматриваемого периода, добавили много фундаментальной информации: стабилизация; взрывной эффект; факторы, определяющие температуру M_s; стадии и скорости отпуска. Стало очевидно, что мартенсит характеризует большое количество бездиффузионных превращений; он формируется путем запутанного процесса сдвига, была измерена скорость распространения этого процесса, оказавшаяся приблизительно равной скорости звука в стали. При исследовании с помощью электронного микроскопа, работающего в режиме отражения, было обнаружено наличие в мартенсите многочисленных тонких двойников.

Приблизительно в середине рассматриваемого периода было установлено, что мартенсит в некоторых легированных сталях образуется при изотермическом процессе, а не при изменениях температуры, как предполагалось раньше; вскоре изотермические превращения были обнаружены и в других сплавах. Совсем недавно была выяснена причина заметного повышения прочности при закалке: сильно деформированная кристаллическая структура, образующаяся при обработке, создает сильно дефектный мартенсит большой прочности и до, и после закаливания. Таким образом, если раньше, вслед за открытием «усов» повышенной прочности, возникло мнение о том, что большая прочность может быть получена при большем кристаллическом совершенстве структуры, теперь предполагают противоположное — для получения большей прочности следует превратить совокупность кристаллитов как можно в более несовершенную структуру!

Перлит и сходные с ним, а отчасти и аналогичные ему продукты распада, такие как зеренные «выделения» в системах, подвергнутых старению (или эвтектиках), занимают особое место. Структура перлита детально исследовалась в начале 40-х годов; были определены скорости зародышеобразования и роста продуктов распада в простых углеродистых и в легированных сталях. Были также измерены соответствующие коэффициенты диффузии и расстояния между выделениями — эти факторы являются определяющими в процессах, управляемых диффузией. Полностью удовлетворительная теория, описывающая как процессы роста, так и зародышеобразования, пока еще не создана, хотя попытки ее создания предпринимались многократно. «Герои» прошлого века, встретившись с гораздо более глубокими и более сложными проблемами этого века, могли бы испугаться!

Похоже, что теория зародышеобразования Фольмера, с небольшими изменениями, является вполне удовлетворительной для превращений в системе жидкость—жидкость и умеренно удовлетворительной для превращений в системе жидкость—твердое тело. Однако, как было недавно обнаружено, для превращений в системе твердое тело—твердое тело и для процесса образования выделений в твердых растворах, обсуждаемого ниже, теория Фольмера нуждается в значительном изменении. Теорией превращений в системе твердое тело—твердое тело занимались Бекер и Деринг (1935 г.). Однако теперь мы знаем, что весьма значительную роль играют дефекты решетки, существенным образом изменяя ее свойства. Местом предпочтительного образования зародышей всегда являются границы зерен, дислокации — часто, но не всегда, затравками при образовании зародышей могут также служить невидимые скопления вакансий. Существовало несколько теорий, объясняющих роль дефектов в кристаллах, и несколько количественных предсказаний; однако справедливо отметить, что до сих пор еще не разработан принцип вычисления скорости образования зародышей исходя из начальных условий. По-видимому, для этого требуется еще более значительный объем количественной информации.

В последние годы было опубликовано большое число исследований по процессам старения. В предшествующий период было получено уже достаточно много сведений о механизме образования выделений, но исследователи чувствовали еще свою несостоятельность для того, чтобы приступить к штурму непосредственно процесса закалки, и изучали его только косвенным образом. Однако теперь, с изобретением просвечивающей электронной микроскопии, стало возможным не только непосредственное наблюдение деталей реальной структуры при образовании выделений, но и наблюдение поведения дислокаций, т. е. легкости их скольжения; таким образом была получена информация о самой основе механизма закалки. Кроме этого метода широко применялись известные ранее методы дифракции рентгеновских лучей и электропроводимости.

Электронно-микроскопические исследования представляли наглядное свидетельство флуктуации концентрации в некоторых сплавах, предшествующей первой стадии образования выделений. Постоянно расширялись исследования структур видманштетта, начатые в начале 40-х годов, и предшествующие им исследования зон Гинье—Престона; при этом стали учитываться энергии поверхности раздела и энергии деформации. С помощью электронного микроскопа удалось получить доказательство вклада когерентных напряжений в процесс закалки. Было также представлено доказательство образования выделений на дефектах решетки (гетерогенное зарождение) и вне их (гомогенное зародышеобразование), наблюдаемые одновременно; некоторые выделения задерживают движение дислокаций, другие — нет. Изучалось также явление возврата, это — пример чистого дисперсионного упрочнения. Вагнер (1962 г.) провел количественный анализ процесса роста частиц (сфероидной формы) в твердой матрице. Можно продолжить и дальше, но тенденция уже просматривается.

Пластичность металлов являлась областью наиболее активных исследований, поскольку в руках ученых появился метод просвечивающей электронной микроскопии, открывающей широкие возможности по изучению дефектов внутреннего строения. Хирш и его сотрудники в результате своих экспериментов сумели доказать, что созданный ими микроскоп позволяет наблюдать поведение дислокаций во всех деталях. Результаты, получаемые с помощью этого метода, который применяется в настоящее время большим числом исследователей во всем мире, весьма существенны. Отдельные дислокации наблюдались и раньше, а их передвижение в металлах рассматривалось как передвижение путем скольжения. Используя электронный микроскоп, можно наблюдать частичные дислокации Хайденрайха и Шокли (1948 г.) и связанные с ними дефекты упаковки; соответствующий анализ рассеяния электронов позволил создать метод определения важного параметра дислокаций—вектора, описанного Бюргерсом (1939 г.).

При малой степени холодной деформации металлов ясно видны области отдельных дислокаций; при большей степени — дислокации начинают пересекаться, и ясно видны субъячейки, разделенные сплетенными в стенках дислокациями; при значительной степени холодной деформации новые дислокации при движении должны пересекать «лес» дислокаций, что действительно наблюдается в экспериментах. Такое поведение дислокаций при холодной обработке необходимо связывать со скоростями упрочнения, например, при простых испытаниях монокристаллов на растяжение. При испытании на растяжение гранецентрированных кубических металлов можно наблюдать три стадии, различным образом связанные (предположительно) с типами дислокационных областей. Задача таких исследований весьма сложна. Теоретические работы по деформационному упрочнению посвящены в основном проблеме объяснения кривых напряжение — деформация. При этом следует рассмотреть много возможных вопросов: какая роль отводится скоплениям дислокаций, образованию и движению ступенек, переползанию дислокаций (явление самодиффузии, характеризующееся энергией активации).

Несмотря на все усилия, удовлетворительной теории такого рода упрочнения до сих пор не было создано, хотя уже накоплено много данных, которые, правда, слишком легко можно получать. Теоретические предсказания предыдущих лет, выдвинутые до появления просвечивающей электронной микроскопии, были существенно расширены и надежно подтверждены, однако в изобилии были обнаружены и непредсказанные явления. В первоначальной теории дислокаций предполагалось, что образец без четко ориентированных дислокаций должен обладать предполагаемой теоретически прочностью металлов; это положение было подтверждено в 1952 г. Гольтом и Херрингом случайным открытием «*металлических усов*» — очень совершенных монокристаллов диаметром ~1 мкм; таким образом, в основном теория дислокаций была вновь подтверждена. В связи с этим в нашем обзоре будут приведены еще некоторые сведения о дислокациях и их изучении при помощи электронного микроскопа.

В металлах встречается много разновидностей пластической деформации; ползучесть — одна из таких разновидностей, интерес к которой особенно велик из-за ее практической значимости. В рассматриваемый период проводились активные исследования, учитывающие многие свойства и строение материала. Хансон (1939 г.) провел тщательную оценку влияния размера зерна, и при этом обнаружил, что у металлов с большими зернами скорость ползучести меньше, чем у металлов с малыми зернами; было исследовано также влияние времени, температуры и скорости нагружения. В работах многих исследователей, особенно Дорна (1955 г.), ползучесть рассматривалась как активационный процесс, вероятно — самодиффузионный; было доказано, что в сталях очень велико влияние весьма незначительного количества примеси, например, азота. Влияние его про-

является в различной степени в зависимости от того, связан ли он в соединение или находится в свободном состоянии в твердом растворе.

Надо заметить, что существует еще много подобных сложностей. Было обнаружено, что ползучесть ведет к образованию пор, вероятно, представляющих собой скопление вакансий, возникающих в процессе скольжения (дислокация, пересекающая «лес» дислокаций, вероятно, оставляет за собой след из вакансий или межузельных атомов). Были затрачены весьма значительные усилия на поиск более устойчивых к ползучести сплавов, предназначающихся для использования при очень высоких температурах; это обычно сплавы с высокой температурой плавления, как правило — на основе никеля, иногда — на основе кобальта; они зачастую состоят из пяти или шести металлов, выбор которых обосновывается простейшей теорией и при помощи проведения значительного количества экспериментов в стиле Эдисона.

Пределом текучести и степенью удлинения в стали интересовались довольно долго и с научной, и с практической точки зрения; по этому поводу было выдвинуто много теорий. Исторический обзор не ставит своей целью, да и не может представить полное научное обобщение различных теорий и результатов экспериментов. Достаточно отметить, что это явление некоторым образом связано с внутренними реакциями. Коттрелл (1948 г.) предположил, что атомы углерода (и другие), находясь на дислокации, могут блокировать ее таким образом, что для освобождения дислокации потребуется определенное напряжение. Этот механизм закрепления дислокаций облаками примесных атомов — *атмосферы Коттрелла*, используют в настоящее время в ряде случаев для объяснения многих результатов.

Большое число современных исследователей следует по проложенному Петчем (1953 г.) пути, применяя анализ Петча. Это — выражение для напряжения пластического течения в зависимости от диаметра зерна, состоящее из двух членов, один из которых — напряжение, обеспечивающее движение дислокаций вдоль плоскости скольжения, и другой — напряжение, которое, вероятно, связано с освобождением дислокации. В этой области будет сделано еще немало открытий.

Теория разрушений до сих пор остается весьма сложной; она является одной из наиболее важных теорий в области практического металловедения. Рассматривались многие аспекты этой проблемы, особенно — механизм возникновения трещин, вероятно, путем особого взаимодействия движущихся дислокаций, и механизм распространения трещин, некоторым образом относящийся к концепции «трещин Гриффитса».

Проблема разрушения, о которой всегда помнит металловед, особенно — инженер, занимающийся практическим металловедением, стала чрезвычайно актуальной во время второй мировой войны, когда стали случаться катастрофические аварии на кораблях с полностью сварной конструкцией. Было придумано много тестов, более сложных, чем тесты Изода и Шарпи, для более точной аппроксимации смешанных напряжений, возникающих в больших, и особенно — сварных конструкциях; при этом особое внимание уделялось температуре перехода и переходу от вязкого (пластичного) к хрупкому разрушению.

Весьма соблазнительно написать полную историю исследования процесса *рекристаллизации* металлов в период 1940—1963 гг., так как в этом направлении было сделано очень многое. Явления, возникающие при отжиге металлов, подвергнутых предварительно холодной обработке, порождены, конечно, внутренней структурой, сформированной при холодной обработке. Первое из них — явление возврата, изученное Тамманом. При введении радиационного повреждения в широком температурном диапазоне наблюдается по крайней мере пять стадий восстановления; проблема заключается в идентификации отдельных процессов. Очевидно, это должен быть отжиг межузельных атомов и отжиг вакансий (или ди-, или три-вакансий), перестройка дислокаций различными возможными путями и т. д.

Образование субзерен («полигонов») привлекло внимание многих исследователей. Непросто опознать среди них первооткрывателя; хотя Круссард (1944 г.) и Лакомб (1947 г.) внесли большой вклад в развитие этой области, возможно все же, что первое наблюдение было осуществлено в 1932 г. С. Т. Конобеевским и Мирером при отжиге напряженных кристаллов каменной соли. Эти субзерна, зачастую образующиеся до первичной рекристаллизации (и которые наблюдались в металлах, подвергнутых испытаниям на ползучесть), со временем растут, и этот процесс часто перекрывает первичную рекристаллизацию. В действительности среди всех многочисленных способов, при помощи которых металл может избавиться от результата воздействия холодной обработки, существует много перекрывающихся. До конца не ясно, будет ли металл полностью возвращен в пластическое состояние при образовании (и последующем росте) полигонов, или необходимы процессы обычного зародышеобразования и роста. Различные металлы в этом отношении ведут себя по-разному.

Как видно из настоящего обзора, исследованием первичной рекристаллизации ученые занимались довольно долго. Это явление, представляющее собой появление ненапряженных зерен, которые растут, поглощая все деформированные матрицы, можно представить в виде двух элементарных процессов, используя понятия скорости зарождения новых зерен и скорости их роста. Это не есть зародышеобразование типа гиббсовского, полифазного, однако изотермическая скорость хорошо описывается математическим представлением образования зародышей и их роста, разработанным Джонсоном. Для обеих скоростей получены энергии активации, однако скорости и энергии активации сильно зависят от наличия примесей — это явление исследовалось во многих недавно опубликованных работах. Образование первоначальных зародышей может быть просто процессом коалесценции субзерен, продолжающимся до тех пор, пока не образуется большеугловая граница с матрицей, от которой рост продолжается с постоянной скоростью. В этой области работает много исследователей, и сегодня трудно с уверенностью сказать, какая из существующих точек зрения окажется наиболее правильной.

Развитие процесса зонной очистки сделало возможным получение особо чистых металлов и осуществление их рекристаллизации при значительно более низких температурах, чем у обычных металлов. Все количественные значения параметров рекристаллизации, которыми мы сейчас пользуемся, разумеется, не могут называться действительными физическими константами металла.

О нормальном росте зерен достоверно известно пока еще очень немногое: движущей силой такого роста является свободная энергия границы зерна, и скорость роста зерна определяется величиной этой энергии, кроме того случая, когда границы содержат большое количество примесей, особенно нерастворимых, которые закрепляют границы и таким образом вмешиваются в процесс роста зерен. О вторичной рекристаллизации также известно весьма немногое: она была открыта в рассматриваемом нами историческом периоде и может быть описана с использованием понятий зародышеобразования и скорости роста; начальные зародыши новых зерен, по-видимому, являются мелкими областями, которые поддерживают большеугловые соотношения с предпочтительной ориентацией рекристаллизации.

Такова история развития физического металловедения, если представить ее в достаточно схематичной форме. О многих ученых в этом обзоре упомянуто лишь вскользь. Обзор становится длиннее, предмет нашего рассмотрения растет, ветвится и опять растет. Старое поколение весьма щедро оставляет много нерешенных проблем новому, тем самым побуждая его к действиям!

1963—1982 гг.

Этот обзор последних достижений следует начать со ссылки на важную исследовательскую программу, скромно опущенную профессором Мейлем. Это — работа исследовательской группы в Питтсбурге, возглавляемой Мейлем, выполненная в течение 1930—1937 гг., заключающаяся в определении факторов, управляющих образованием пластинчатых выделений в метастабильных твердых растворах, т. е. изучение *структуры видманштетта*. Тщательно были исследованы ориентационные соотношения между фазами. Об этом выше было бегло упомянуто, однако фамилия Мейля там не упоминалась. Отчет об этом исследовании можно найти в брошюре Смита (на которую есть ссылка в библиографии), опубликованной в 1963 г., когда Мейл писал этот исторический обзор.

Стремительное развитие физического металловедения в последние два десятилетия обязано многочисленным новшествам в области оборудования. *Просвечивающая электронная микроскопия* (ПЭМ), предназначенная для металловедческих целей, была разработана Хиршем и его сотрудниками в то время, когда они занимались изучением дислокаций в деформированных металлах. Вначале этот метод в основном использовался для исследования металлов при холодной обработке, рекристаллизации и дефектов кристалла. Однако по мере усовершенствования метода, особенно когда ПЭМ стала использоваться совместно с локальным химическим анализом, его стали все чаще применять для исследования фазовых переходов всех видов — в этой широкой области исследования указанный метод значительно потеснил оптическую микроскопию. Аналитическая *просвечивающая растровая электронная микроскопия* (ПРЭМ), разработанная в конце 70-х годов, еще больше усилила эту тенденцию.

Возможности *электронного микроанализатора* Кастена значительно возросли, когда было предусмотрено наблюдение в растровом режиме, который позволил получить наглядное изображение характера распределения исследуемого элемента. Это усовершенствование, благодаря Данкамбу, развивалось параллельно с разработкой в начале 60-х годов *растрового электронного микроскопа* (РЭМ). Возможность этого прибора давать стереоскопическое изображение трехмерных поверхностных структур и большая глубина фокуса первоначально использовались в основном для фрактографических исследований, однако очень быстро этот прибор превратился в соперника (хотя и дорогостоящего) оптического микроскопа; РЭМ обладает более высокой разрешающей способностью, чем последний. Вслед за изобретением полупроводникового детектора рентгеновского излучения, позволяющего анализировать длину волны излучения, наблюдается тенденция к созданию новых приборов, выполняющих как функцию РЭМ, так и электронного микроанализатора.

В течение 70-х годов было разработано и доведено до широкого применения много других приборов, сочетающих наглядность изображения с аналитической способностью: к ним относятся вторично-ионная масс-спектроскопия (ВИМС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), электронная спектроскопия для химического анализа Зигбана (ЭСХА), также называемая рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, и в частности разработанный Мюллером *полевой ионный микроскоп* (ионный проектор), скомбинированный с масс-спектрометром, основанный на определении времени пролета частиц. Все эти методы, обеспечивающие ионно-лучевую эрозию, могут быть использованы для определения составов очень мелких объектов, порядка микрона и менее. Возможность методов ПЭМ, ПРЭМ, РЭМ, ВИМС, ЭОС, ЭСХА и автоионной микроскопии произвели революцию в изучении микроструктуры и микроградиентов состава при высоком разрешении. Собранные вместе, они явились таким же значительным импульсом в развитии физического металловедения, как некогда дифракция рентгеновских лучей.

Свежую струю в развитие дифракции рентгеновских лучей, начиная с 1950 г., внесли создание рентгеновского дифрактометра, автоматических приборов для определения текстуры, пропорциональных счетчиков, координатно-чувствительного рентгеновского детектора (особенно полезного для изучения внутренних напряжений), и рентгеновская дифракция с дисперсией по энергии.

Чалмерсом и его школой был внесен большой вклад в понимание процессов, имеющих место при *затвердевании*. Новый подход к этой проблеме, который начал развиваться в 50-х годах, продолжается до настоящего времени. Новым решающим элементом, введенным исследовательской школой Чалмерса, был анализ устойчивости и морфологии границы раздела между жидкостью и твердым телом, и сочетание его с микроскопическими условиями кристаллизации (градиент температуры, скорость роста). В начале развития этих работ особую активность проявили Тиллер и Руттер.

Большой вклад в изучение процесса затвердевания внес Тернбалл; особенно важен предложенный им *метод затвердевания капель*, который обеспечивает возможность экспериментального изучения гомогенного зародышеобразования в твердых и жидких фазах. Этот ценный метод недавно был возрожден и расширен Перепечко.

В последнее время Маллинс, Секерка, Трайведи и Гликсман внесли большой вклад в направление, основанное Чалмерсом и его школой, предмет изучения которого составляет морфология *дендрита*. (Проблема стабильности границы раздела фаз в настоящее время считается очень сложной теоретической проблемой). Это, в свою очередь, привело к усилению контроля качества структуры в процессе литья и к изобретению Флемингсом реологического литья.

Быстро развивалось исследование роли примесных атомов в управлении размером зерна и при установлении фазового состава в процессах литья; важным примером этого является разработка Морно и др. модифицированного чугуна.

Исследования, начатые в Германии (Кофлер, Шейл) и продолженные в Англии и США (Хант, Дженксон, Херл) расширили наши познания в области *эвтектического затвердевания* — и связанного, и аномального. Интенсивно изучалось вырождение стержневидных и пластинчатых эвтектик при высоких температурах (среди других — Клаин, Чедвик, Мак Лин); это было вызвано особым интересом к однонаправленно затвердевшим эвтектическим структурам, используемым в качестве материала для лопаток газовых турбин. Доказано, что критерий устойчивости связан с явлением обычного *оствальдовского поглощения* («поедания») крупными частицами мелких, т. е. — с укрупнением больших частиц дисперсной фазы за счет соседних, более мелких. Это явление было прояснено теорией коалесценции, опубликованной в 1961 г. независимо друг от друга и одновременно Вагнером и Лифшицем и Слёзовым. Эти две работы (которые, как было доказано, справедливы и без учета условий, принятых при формулировке этой теории) в последние 20 лет наиболее часто упоминаются физиками металловедами. Предотвращение оствальдовского поглощения мелких частиц крупными приводит к сохранению мелкодисперсных структур и связанных с ними хороших механических свойств материала. В 1961 г. появились публикации, в которых рассматривалось влияние на процесс укрупнения частиц величины растворимости, диффузионных процессов и энергии поверхности раздела, что сыграло важную роль при проведении экспериментальных исследований, особенно в области тугоплавких сплавов.

Значительное внимание физиков-металловедов продолжали привлекать *фазовые превращения в твердых телах*. За последние 25 лет в этом направлении был выполнен огромный объем экспериментальных исследований. Следует также отметить, что в этот период наблюдалось интенсивное вторжение физиков, а иногда и химиков, в чрезвычайно сложные теоретические аспекты твердофазных превращений, в результате чего был достигнут значительный прогресс в понимании происходящих процессов. Несмотря на то, что вклад физиков, особенно в уяснение сути фазовых превращений, сыграл существенную роль в достижении теперешнего уровня знаний, их работы привели к появлению новых неопределенностей (чтобы «котел исследований» продолжал кипеть, нужно подлить масла в огонь).

Мощный поток исследований в области фазовых превращений возник в тот момент, когда объем исследований процессов старения начал постепенно уменьшаться, т. е. в конце 50-х годов. Отправной точкой явилась теоретическая работа по природе *спинодального распада*, связанная с именами Хиллерта, Дж. Кана, Хиллиарда. (В данной книге Дж. Кана иногда порицают, иногда восхваляют. Р. Кану льстят, ошибочно считая его отцом спинодального распада). Теоретические работы, посвященные модулированным микроструктурам (предсказанные в первых работах структуры были изучены в начале 40-х годов при помощи дифракции рентгеновских лучей Липсоном и Даниелем, работавшими со сплавами Cu — Fe — Ni; эти же сплавы детально исследовались спустя 25 лет с помощью ПЭМ Никольсоном и Тафтом, а совсем недавно — с помощью автоионной микроскопии) вернулись к модели зародышеобразования Гиббса и Фольмера. Впервые «восходящая диффузия» перестала быть парадоксом. Взгляды, развитые в теории спинодалей, однако, не использовались столь интенсивно, как этого можно было бы ожидать в дальнейших экспериментальных работах.

Изучение *упорядоченных сплавов* достигло первого пика в 50-х годах, когда было проведено много работ по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Вторая волна исследований, наблюдавшаяся в 60-х годах, включала в себя

изучение методом ПЭМ доменной структуры, затем — исследования, выполненные Амелинксом и его школой, с использованием метода высокоразрешающей ПЭМ упорядоченных доменов некубической симметрии в системах типа Ni — Mo. Третья волна, прокатившаяся в 70-х годах, основывалась на теоретических идеях относительно предвестника явлений, предшествующих фазовым превращениям вообще. В центре этих разработок лежат концепции о существовании: а) волн состава или смещения; б) волн плотности заряда; в) изменения строения кластера. Эти воззрения влили свежую струю в старый спор о том, характерны ли для упорядоченных доменов зародышеобразование и рост как и для отдельной фазы, или разупорядоченная фаза непрерывно переходит в упорядоченную форму. Обе модели кажутся вполне допустимыми: концентрационный и температурный ход зависимостей может быть удовлетворительно описан в рамках обеих моделей. В свете этих моделей образование определенных фаз, особенно омега-фазы в титановых и циркониевых сплавах, было объяснено весьма детально. В этих работах главную роль сыграли физики: Кикучи, Кук, Де Фонтен, Дж. Коен.

Не следует также пренебрегать более ранними исследованиями фазовых превращений. В частности, Ааронсон и его школа выработали новый взгляд на фазовые превращения, контролируемые диффузией, как на разновидность процессов классического зародышеобразования и роста. В обзоре Густа, опубликованном в 1979 г. и посвященном прерывистым фазовым превращениям, приводятся ссылки на 400 работ, вышедших в 1960—1970 гг., относящихся к этой «старомодной» теме.

Решение классической задачи построения и усовершенствования *фазовых диаграмм* продолжало развиваться с умеренной скоростью. Наиболее важной разработкой с точки зрения эффективного использования было усовершенствование расчета фазовых диаграмм; в решение этой задачи наибольший вклад внесли Кауфман и Петцов.

Исследования *мартенсита* продолжали активно развиваться отчасти из-за вновь возникшего интереса к двухстороннему взаимодействию между напряжением/деформацией и превращением. Закай и Паркер в начале 60-х годов использовали полученные результаты для создания упрочненных путем фазовых превращений сталей — это новшество привело к потенциально важным аналогичным по смыслу работам по созданию упрочненной технической керамики, получаемой путем введения дисперсных частиц стабилизированного циркония. В обоих случаях поле напряжений подвижной трещины стимулирует локализованное сдвиговое превращение, которое поглощает энергию.

Независимо от этого в 70-х годах постоянно возрастал интерес к сплавам типа TiNi, обладающим *эффектом запоминания формы*, до некоторой степени схожим с подобным эффектом, наблюдаемым у некоторых полимеров (восстановление формы при нагреве предварительно деформированного образца). В отличие от полимеров, сплавы с эффектом памяти обязаны своим поведением специальному виду мартенситного превращения, которое «несет в себе» все названное изменение формы. Особенно успешно в этой области работал Вейман, который приложил много усилий для объяснения поведения таких сплавов, а также для выяснения кристаллографии и морфологии мартенсита. Научная школа Массачусетского технологического института продолжала исследование механизмов зародышеобразования, и впоследствии приняла концепцию упрочнения сталей путем фазовых превращений.

В то время, когда мировая сталелитейная промышленность считается одной из «исчерпанных» областей, целесообразно признать, что исследования в области *физического металловедения сталей* никогда не были столь активными и столь успешными в разработке новых, весьма полезных материалов, особенно за последнее десятилетие. Некоторые исследователи, в частности Хоникомб, продолжают активно заниматься детальным исследованием микроструктур, получающихся в результате распада аустенита при различных условиях. Разработка принципов микролегирования и создание высокопрочных экономно-легированных сталей (терминология является не столь четкой, как можно было бы желать), и совершенно новой группы двухфазных феррито-мартенситных сталей (Рашид, 1976 г.) было связано с гораздо более тонким пониманием особенностей микроструктуры, необходимой для реализации высокой прочности, или высокой вязкости, или высокой обрабатываемости, или хорошего теплового сопротивления, или подходящего компромисса между этими желаемыми свойствами. Большинство из этих исследований было проведено в промышленных лабораториях, главным образом в США и Японии. Особого внимания заслуживает бесконечно переплетающийся симбиоз с одной стороны, между разработкой новых составов сталей и изучением их микроструктур, и с другой стороны, введением новых прогрессивных методов, из которых наиболее важным является использование прокатных станов с программным управлением и линий непрерывного отжига. В этой, как и во многих других областях металлургии, новинки в процессах и в материалах непрерывно стимулируют взаимное развитие.

Становится все более и более очевидным, что ключом к получению многих желаемых свойств сталей является *уменьшение размера зерна* до микронного уровня. Например, в 1981 г. Кадди показал, как с помощью контролируемой прокатки путем использования динамической рекристаллизации можно получать микроструктуру аустенита такого вида, который, в свою очередь, будет порождать сверхмелкие зерна феррита. Кроме того, аналогичный конечный результат можно получить на линиях непрерывного отжига путем быстрого охлаждения прокатанного листа. Полученная в 1953 г. зависимость Холла — Петча между размером зерна и пределом текучести или напряжением разрушения все еще является наиболее часто используемым соотношением для понимания влияния размера зерна на механические свойства. Значительно более поздняя разработка, предназначенная для практического применения теории возникновения сверхпластичности, наблюдаемой при ползучести Херринга — Набарро, также основана на зависимости процесса от размера сверхтонких зерен. Успехи, достигнутые в этой области группой Стоуэлла, таковы, что позволяют заранее прогнозировать состав сплава, обладающего достаточно малыми размерами зерна, стабильными при температуре, используемой для образования сверхпластического поведения.

Признание центральной роли размера зерна и температуры в определении механизмов пластической деформации и при сопротивлении металлов прохождению этой деформации помогло Эшби в 1972 г., когда он ввел понятие *деформационных карт*. Было доказано, что введение этого понятия, хорошо совпадающего с теоретическим источником установленных соотношений, соответствующих различным типам деформации, весьма полезно, особенно при изучении ползучести. Многое было сделано для повышения сопротивления ползучести у жаропрочных сплавов, используемых для изготовления турбин, при этом неизменно значительную роль играли физико-металлургические аспекты. Наиболее впечатляющим использованием теории в этой области было применение Симсом электронной теории, базирующейся на принципах Юм-Розери, с помощью которой была обоснована возможность предотвращения образования вредной сигма-фазы в жаропрочных сплавах переменных составов. Таким образом, более или менее случайная эмпирическая проблема была решена.

До сих пор еще не существует карт разрушения, однако вместо них ученые, изучающие эту проблему, обращаются за помощью к разделу науки — механике разрушения, возникшей в период 50—60-х годов из пионерских идей Гриффитса и Ирвина. Сейчас можно количественно оценить и опытным путем определить сопротивление сплава разрушению и таким образом надежно предсказать, какого вида и размера дефекты могут считаться безопасными при определенных условиях. Понимание сущности усталостного разрушения еще не достигло такого уровня, однако здесь также существуют достаточно основательные знания физических механизмов, приводящих к усталостному разрушению, вытекающие из исследований микроструктуры, выполненных Форсайтом, Брауном и др.

Темп развития теории дислокаций достиг своего апогея в 50-х годах, однако области ее применения продолжают расширяться. Например, идеи, основанные на переползании дислокационных диполей, были использованы в конце 70-х годов для объяснения характеристик ползучести дисперсно упрочненных сплавов, особенно жаропрочных сплавов с когерентными дисперсными частицами. Изучение деформационного упрочнения более не является актуальной задачей. Одной из последних работ является изучение асимметрии деформационного упрочнения в зависимости от значений напряжений сдвига в кристаллах с объем-

ноцентрированной решеткой, однако расчет напряжения Орована, управляющего формой дислокации, проползающей через область дисперсных частиц, все еще продолжает анализироваться и улучшаться, в частности Мартином.

Возобновились активные исследования *границ зерен*, стимулированные усовершенствованиями высокоразрешающей ПЭМ, и теперь многие исследователи занимаются анализом дислокационной структуры границ с контролируемой разориентацией зерен. Отдельным направлением стало начатое Хондросом и Зи исследование сегрегации примесей на границах зерен, которое является предметом рассмотрения главы 5.

После застоя, наблюдаемого в 60-х годах, в некоторой степени возобновились также исследования по *рекристаллизации*. Весьма важный вклад в эту область внесли работы Коттрелла и Моулда по зародышеобразованию новых зерен на больших частицах второй фазы (этот процесс недавно был детально разработан Хамфрейсом), и исследования Доерти и его школы (1971—1979 гг.), которыми наконец были установлены механизмы зародышеобразования, преобладающие при *первичной рекристаллизации*. Это в свою очередь помогло прочувствовать генезис отожженных текстур. Процесс роста зерен продолжал исследоваться отдельными теоретиками (Гладман, Хиллерт); было доказано, что рост зерен является идеальной областью применения современной стереологии (количественной металлографии), получившей развитие в последние два десятилетия в результате работ Хилларда, Райнса, Экснера и Серра. Недавно появившаяся работа Райнса очень наглядно показала, каким образом изучение формы зерен может пролить свет на проблему механизмов их роста.

Изучение *точечных дефектов* и их взаимодействия с линейными и плоскими дефектами, а также связанная с ними диффузия получили значительный стимул к развитию в связи с необходимостью уяснения сущности радиационных повреждений в металлах и керамиках. Неравновесные потоки точечных дефектов, возникающих при облучении, впервые исследованные Ломером и Антони, тесно связаны с неравновесной диффузией и сегрегацией растворенных веществ, аномальными фазовыми превращениями, аномальной ползучестью, образованием пор, и, соответственно, разбуханием (открытым в 1969 г. Фалтоном и Козорне), образованием пузырьков, наполненных расщепленными газами, и с недавно обнаруженными новыми формами повреждений, вызываемых нейтронами с очень высокой энергией, образованными в термоядерных реакторах. Еще одно из наиболее важных открытий в области физического металловедения, связанных с ядерной энергией, было сделано в начале 60-х годов Барнесом и Мазеем. Они заметили, что пузырьки и поры могут перемещаться по телу под влиянием градиента температуры. Перемещение в свою очередь контролируется поверхностной диффузией, которая сама по себе чувствительна к состоянию и составу поверхности: в последнее время поверхностная диффузия являлась областью активных исследований, при которых использовалось машинное моделирование, в результате чего она была объяснена с позиций современного представления об атомной структуре поверхности кристалла.

Во многих предыдущих разделах рассматривались вопросы, связанные с поведением нестабильных или метастабильных фаз. В физическом металловедении метастабильные фазы занимают центральное место, поэтому неудивительно, что возник значительный интерес к изучению такой категории процессов, при которых могут образовываться многочисленные семейства ранее неизвестных метастабильных металлических фаз. Это — *процесс быстрой закалки из расплава*, предложенный в 1959 г. Дьюзом.

Дьюз нашел методы охлаждения металлических расплавов со скоростями порядка миллиона градусов в секунду и даже больше; таким образом он смог расширить пределы растворимости в твердой фазе, создать ранее неизвестные кристаллические структуры и даже предотвратить кристаллизацию в целом, создавая таким образом *металлические стекла*. Усовершенствованные установки для быстрого охлаждения впоследствии вытеснили пушку Дьюза, открыв путь получения в больших количествах быстро закаленных материалов в виде порошков. В 70-х годах основное внимание было сосредоточено на стеклах, однако теперь, когда стала ясна перспектива улучшения механических свойств как при нормальной, так и при повышенной температуре путем закалки расплава, большим вниманием стали пользоваться кристаллические сплавы. Повышенная растворимость в твердой фазе может привести к более развитым процессам старения, микросегрегация в литых сплавах может быть ограничена. Такой подход обещает многое в плане разработки промышленных жаропрочных сплавов и сталей. В настоящее время развивается совершенно новая технология, основанная на получении быстро закаленных порошков — процесс быстрого затвердевания.

Совсем новым достижением является разработка семейства металлических стекол с умеренным содержанием неметаллов, кристаллизация которых может приводить к образованию стабильных сверхмелкозернистых структур, обладающих высокой прочностью, вязкостью и термостойкостью.

В последние два десятилетия быстро развивалось физическое металловедение ферромагнитных материалов. Начало было заложено в 1940—1950 гг. пионерами этой области: Бозортом, Неелем, Стонером и Вольфартом, которые дали правильную трактовку структуры доменных стенок, поведения монодоменных частиц, источников анизотропии и т. д. В 50-х годах считалось, что закрепление доменных стенок дает малый вклад в получение сильных постоянных магнитов, однако в 1960—1970 гг. это мнение было пересмотрено. В настоящий момент очевидно, что узкие стенки домена, которые образуются в материалах с высокой анизотропией, сильно взаимодействуют с мелкими выделениями, границами зерен, точечными дефектами и даже с самой решеткой (аналог сил Пайерлса, оказывающий влияние на дислокации); действительно, существует много параллелей между поведением дислокаций и узких стенок домена. Керстен, Чиказуми, Кронмюллер, Жийлстра — одни из главных участников этих открытий.

В свете этой новой трактовки поведения домена, в последние 15 лет продолжают совершенствоваться сплавы для постоянных магнитов, в частности, сплавы типа алнико. В 70-х годах также продолжалась разработка деформируемых сплавов для постоянных магнитов типа Fe — Cr — Co. Наибольшим успехом, однако, явилось получение в 1967 г. на основе работ Несбитта и Стрната постоянного магнита $SmCo_5$, наиболее сильного изо всех известных. Это — один из видов монодоменного магнита. Было обнаружено, что его поведение сильно зависит от микроструктуры, причем границы зерен улучшают характеристики магнита, а дефекты поверхности ухудшают. Другим видом монодоменного магнита являются полученные Люборским нитевидные кристаллы железа.

Мягкие магнитные материалы были также значительно усовершенствованы. Длинная и сложная металлургическая история трансформаторной стали Fe — Si, начатая в конце XIX века, была детально рассказана в 1965 г. Вальтером на симпозиуме, посвященном столетию Сорби (см. библиографию). В течение последних 15-ти лет разработки японских исследователей в области кристаллографических текстур этих сталей повысили к ним исследовательский интерес.

Пермаллой на основе Ni_3Fe с различными добавками были изучены и объяснены более детально, чем другие сплавы (исключая Fe — Si), а их магнитное поведение было подробнейшим образом описано с учетом многих форм анизотропии. Бозорт, Чин и Пузей с самого начала 50-х годов являлись главными исследователями в этой области. Изучение магнитных свойств металлических стекол, проводимое в 70-х годах Люборским, Грахамом, Фукамичи и другими исследователями, привело к серьезной конкуренции этих материалов с кристаллическими мягкими магнитными сплавами.

Исследования сверхпроводников были тесно связаны с исследованиями магнитов, особенно благодаря тому, что сверхпроводящие соленоиды с недавних пор начали играть важную роль в сильнополевом магнетизме. Сверхпроводимость была открыта Камерлинг-Оннесом в 1911 г. Им была обнаружена критическая температура и критическое поле. В 1933 г. Мейснер обнаружил, что при наличии поля, выше критического, магнитный поток выталкивался из сверхпроводника. Следующие 30 лет были проведены в поисках новых сверхпроводящих материалов (это занятие продолжается до сих пор) и в установлении сущности критического поля. Этот поиск был осложнен открытием в начале 30-х годов Шубниковым сверхпроводников 2-го рода («твердых») с очень значительным критическим полем. В 1935 г. Мендельсон предложил модель «губчатой» сверхпроводимости и нормальных областей, отвечающих за необратимость некоторых сверхпроводников 2-го рода. Эта модель существовала до появления в 1957 г.

работы Абрикосова (не получившей известности на Западе вплоть до 1962 г.), в которой была впервые высказана идея о том, что магнитный поток входит в сверхпроводник в виде квантованных вихревых потоков, которые могут «прикрепляться» к дефектам структуры.

Приблизительно в это же время Роуз-Инс, Серафим и др. начали изучать влияние чистоты металла и сплава на сверхпроводимость. Роуз-Инс и Калверлей исследовали целый ряд твердых растворов Nb — Ta и показали, что верхнее критическое поле является максимальным при наибольшей степени разупорядоченности состава. С начала 60-х годов Ливингстон, Эветтс, Дью-Хьюз и их коллеги начали устанавливать связь между микроструктурой (чистота, размер зерна, двухфазная морфология, плотность и распределение дислокаций) и критическими полями и плотностями тока. Приблизительно в это же время Тройблом и Эссманом весьма успешно была применена электронная микроскопия для обнаружения предсказанных Абрикосовым вихрей магнитного потока и их закрепления.

В последнее десятилетие изучение сверхпроводящего состояния все больше сосредотачивается на исследованиях сверхпроводимости интерметаллических соединений, в частности семейства A 15, и сверхпроводимости в металлических стеклах, включая те из них, которые частично закристаллизованы; многочисленные результаты по стеклам получены Джонсоном. В то время, как поведение отожженных или подвергнутых холодной обработке кристаллических твердых растворов типа Nb — Ti и Pb — Bi получило достаточно ясное объяснение, влияние микроструктуры на сверхпроводимость в наиболее новых материалах все еще остается предметом интенсивных исследований.

Развитие физического металловедения в России и СССР *

Впервые в России научный подход к проблемам металлургии и литейного дела был осуществлен М. В. Ломоносовым (1711—1765 гг.). Им написано первое учебное руководство «Первые основания металлургии или рудных дел», охватывающее весь цикл наук, связанных с горным делом и металлургией. В этой работе органически сочетались описания экспериментальных исследований с широкими теоретическими обобщениями. Описывая металлургическое производство, он старался выявить его физико-химическую сущность.

Эти принципы отчетливо прослеживаются в работах последующих поколений металлургов. Их практическая деятельность, как правило, сочеталась с научным обобщением полученных результатов и была направлена на разработку новых технологических процессов получения металлов.

Определенные успехи в разработке новых составов стали и способов ее выделки были достигнуты крепостным мастером С. И. Бадаевым (1778—1847 гг.). Созданная им сталь («бадаевская») обладала значительной вязкостью и отлично сваривалась. Производство «бадаевской» стали было организовано на Воткинском заводе. Сталь использовали для изготовления хирургических инструментов, монетных штампов и других изделий.

С. И. Бадаевым была выполнена также серия интересных экспериментов по созданию сплавов железа с платиной.

Значительные успехи в развитии металлургии и металловедения в России связаны с именем П. П. Аносова.

П. П. Аносов (1797—1851 гг.) впервые применил микроскоп для исследования стали на полированных и протравленных шлифах. При изучении структуры булата он тщательно исследовал характерные узоры на металлической поверхности, обусловленные условиями кристаллизации. Установив определенную зависимость между свойствами булата и характером узора, Аносов тем самым выявил существенное влияние процесса кристаллизации на качество металла. Он раскрыл тайну получения булатной стали, из которой в древности изготавливали высококачественное холодное оружие (клинки). В своих работах

* Раздел написан докт. техн. наук О. В. Абрамовым.

П. П. Аносов изучил роль углерода, как элемента определяющего структуру и свойства сталей, а также оценил влияние некоторых других элементов на качество сталей.

Своими работами ученый стремился превратить металлургию из ремесла и искусства в точную науку, что дало бы возможность управлять металлургическими процессами. Благодаря деятельности Аносова на Златоустовской оружейной фабрике на Урале было организовано производство высококачественной стали.

Результаты своих многолетних исследований ученый опубликовал в «Горном журнале» в статьях «О приготовлении литой стали» (1837 г.), «О булатах» (1841 г.), «Описание нового способа закалки стали в сгущенном воздухе» (1827 г.).

Работы П. П. Аносова по улучшению качества стального слитка были продолжены на Златоустовской оружейной фабрике инженером П. М. Обуховым (1820—1869 гг.). Он выявил условия получения крупных и однородных стальных отливок. На состоявшейся в 1862 г. Всемирной промышленной выставке в Лондоне представленная им сталь и пушка, выдержавшая без разрушений более 4 тыс. выстрелов, были удостоены золотой медали.

Особого внимания заслуживают работы А. С. Лаврова (1838—1909 гг.) и Н. В. Калакуцкого (1831—1889 гг.), открывших в 1868 г. явление ликвации в стали и установивших зависимость степени ликвации от размеров слитка. В результате этих работ были объяснены некоторые особенности процесса кристаллизации слитка. Широкую известность получили работы Н. В. Калакуцкого по изучению внутренних напряжений в сталях и чугунах. Он впервые дал объяснение механизма образования этих напряжений, разработал методики их количественной оценки, предложил способы борьбы с остаточными напряжениями. Труд Н. В. Калакуцкого «Исследование внутренних напряжений в чугуне и стали», опубликованный в 1887 г., был переведен во Франции и Англии.

Основоположником металловедения как науки по праву можно считать Д. К. Чернова (1839—1921 гг.).

В 1859 г. Д. К. Чернов окончил Петербургский технологический институт и поступил на Монетный двор. Проведенные там исследования легли в основу открытой им термической усталости — «разгара» орудийных стволов.

В 1868 г. П. М. Обухов пригласил Д. К. Чернова на свой завод. Работая там, он исследовал особенности изменения структуры стали с температурой. В том же году Чернов опубликовал «Критический обзор статей гг. Лаврова и Калакуцкого о стали и стальных орудиях и собственные, Д. К. Чернова, исследования по этому же предмету». Эта классическая статья содержит описание знаменитых точек превращения стали («точек Чернова»). Основной вывод этой статьи заключался в том, что сталь при нагреве не остается неизменной и при некоторых температурах строение и свойства стали существенно меняются. Эти критические температуры были обозначены Черновым буквами «*a*» и «*b*». Он установил, что для осуществления закалки стали эвтектоидного состава она должна быть нагрета до температуры выше точки «*a*». Чернов указал численное значение точки «*a*» в пределах 700—750 °C.

В дальнейших работах Черновым была установлена точка «*d*» (~200 °C), соответствующая началу мартенситного превращения стали. Им были выдвинуты атомистические представления о природе превращений, происходящих в стали. Он прямо указывал, что эти явления можно рассматривать, как результаты определенной перегруппировки атомов.

Среди других вопросов, относящихся к проблеме термической обработки сталей, Чернов выдвинул идею поверхностного упрочнения (закалки), обосновал целесообразность применения закалки с самоотпуском с целью существенного уменьшения внутренних напряжений, разработал методику определения критической скорости закалки и предложил ряд других практических рекомендаций.

Открытие Д. К. Черновым критических точек положило теоретический фундамент металловедения сталей — оно послужило исходной предпосылкой для построения диаграммы состояния железо — углерод. Большое значение для практики имел вывод Чернова, что решающую роль в формировании структуры играют процессы термической обработки.

В работе «Исследования, относящиеся до структуры литых стальных болванок» (1878 г.) Чернов предложил теорию кристаллизации стального слитка. Он описал процесс образования и роста дендритов[1], дал схему структурных зон слитка и проанализировал процессы образования различных дефектов в нем (усадочных раковин и рыхлостей, газовых пузырей, трещин и т. д.). Черновым впервые была развита идея об центрах кристаллизации («зачатках») и скорости их роста. Он оценил влияние скорости охлаждения на структуру слитка.

Д. К. Чернову принадлежит одно из первых исследований процесса холодной пластической деформации стали (1884 г.). Он первым описал линии скольжения на поверхности деформированной стали.

Фундаментальным вкладом в металлургию и металловедение явился написанный Д. К. Черновым курс «Сталелитейное дело», который он читал в Михайловской артиллерийской академии, где он состоял профессором с 1889 г. Этот курс был в основном посвящен учению о структуре и свойствах стали в связи с условиями ее получения, термической и механической обработки.

Большие заслуги в области развития металловедения стали принадлежат ученику Чернова А. А. Ржешотарскому (1847—1904 гг.). Он исследовал влияние легирующих элементов (никеля, марганца) на свойства сталей. Большое место в работах Ржешотарского занимало изучение микроструктуры закаленной и отпущенной стали, исследование процессов прокаливаемости, разработка режимов термической обработки оружейной и броневой сталей. По инициативе Ржешотарского в 1895 г. на Обуховском заводе была организована первая в России лаборатория металлографии. Его книга «Микроскопические исследования железа, стали и чугуна» (1898 г.) явилась первым систематизированным исследованием микроструктуры сплавов на основе железа, подвергнутых различным видам механической и термической обработки. За этот труд А. А. Ржешотарскому русским техническим обществом была присуждена золотая медаль.

Достойным продолжателем дела Чернова был Н. И. Беляев (1877—1920 гг.). Он развивал идеи Чернова о строении стального слитка в связи с его кристаллизацией, разработал новую броневую сталь, технологию изготовления фугасных снарядов, новый тип быстрорежущей стали с пониженным содержанием вольфрама и повышенным содержанием хрома. С 1916 г. Н. И. Беляев руководил строительством первого в России электросталелитейного завода «Электросталь».

Развитие идей Д. К. Чернова получило в работах его ученика Н. М. Витторфа (1869—1929 гг.), который из термодинамических предпосылок дал вывод всех типов диаграмм состояния двойных систем.

С. П. Вологдин (1874—1926 гг.) занимался исследованием процессов кристаллизации железа и других сплавов, коррозии. В 1905 г. им совместно с М. Г. Евангуловым был опубликован первый русский учебник по металлографии.

Наряду со становлением металлургии как науки в этот период происходит также интенсивное развитие кристаллографии.

Заметный вклад в разработку основ кристаллографии был внесен А. В. Гадолиным (1828—1892 гг.). В опубликованной в 1867 г. работе «Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала» им было обосновано существование 32 видов симметрии для кристаллических многогранников.

Труды великого русского ученого Е. С. Федорова (1853—1919 гг.) ознаменовали коренной перелом в науке о кристаллах: окончание формально-описательного подхода и зарождение структурной кристаллографии нашего времени. Его идеи, выводы и методы совершили подлинную научную революцию, которая отбросила устаревшие схемы и создала новые оригинальные подходы и строгую математическую основу нынешней науки о кристаллах.

В 1885—94 гг. Е. С. Федоров публикует серию статей по кристаллографии, создавших эпоху в науке. В этот период им была опубликована статья «Симметрия правильных систем фигур», в которой содержится вывод 230 пространственных групп — геометрических законов, которым подчиняется расположение элементарных частиц в кристаллических структурах.

[1] Знаменитый дендрит Чернова массой 3,45 кг, найденный им в усадочной раковине стального слитка, до сих пор является классической иллюстрацией дендритной формы роста.

В дальнейшем Федоров разрабатывает теодолитный метод исследования минералов, основанный на применении двух созданных им приборов — двукружного гониометра и столика для микроскопа. Много внимания он уделяет развитию кристаллохимического анализа, позволившего по внешней форме кристаллов определять их состав и внутреннее строение.

Нельзя не остановиться на работах выдающегося русского кристаллографа Г. В. Вульфа (1863—1925 гг.), сыгравшего видную роль в развитии учения о росте кристаллов и разработке структурного рентгеноанализа. В 1895 г. ученый закончил свою классическую работу «К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней». В ней он сформулировал положение, сохранившее свое значение и до настоящего времени: «Скорость распространения больше у той грани, которая растет медленнее. Иными словами, на кристалле сильнее всего развиваются те грани, которые обладают наименьшей скоростью роста».

В 1913 г. Г. В. Вульфом независимо от У. Г. и У. Л. Брэггов была получена одна из основных формул рентгеноструктурного анализа, известная сейчас как «формула Брэгга — Вульфа». Всемирным распространением пользуется стереографическая «сетка Вульфа», упростившая знаменитую «сетку Федорова».

Следует также подчеркнуть непреходящее значение для металловедения разработки Д. И. Менделеевым в 1869 г. периодической системы. Она позволяет устанавливать связь между строением атомов, кристаллической структурой и свойствами металлических сплавов

В конце XIX — первой половине XX столетия существенный вклад в развитие физического металловедения внес выдающийся русский ученый Н. С. Курнаков (1860—1941 гг.). С начала 1900-х годов Курнаков приступил к систематическому исследованию металлических сплавов. В сотрудничестве с С. Ф. Жемчужным и другими учениками он провел большую серию исследований металлических систем.

Н. С. Курнаков и его сотрудники никогда не ограничивались при исследованиях использованием какого-либо одного метода физико-химического анализа. Помимо термического анализа при построении фазовых диаграмм в работах проводилось определение твердости, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, анализировалась микроструктура изучаемых материалов. Следует отметить, что в этот период Курнаков разработал новый тип регистрирующего пирометра, который широко им использовался при термических исследованиях многочисленных металлических систем. Много внимания уделил Курнаков изучению металлов и сплавов платиновой группы. Им и его учениками в течение более 50 лет были разработаны и опубликованы многочисленные диаграммы состояния, эти диаграммы вошли во все учебники и справочники.

Исследуя диаграммы состояния и свойства получаемых веществ Н. С. Курнаков предложил принципы классификации интерметаллидных соединений. В случае соединений постоянного состава на изотермах диаграмм «состав — свойство» появляются особые точки, отвечающие рациональному составу. Курнаков предложил называть их «сингулярными». Соединения, имеющие эти точки, он назвал дальтонидами, в отличие от бертоллидов — соединений переменного состава, не имеющих сингулярных точек.

Работы Н. С. Курнакова в области металловедения благородных металлов были продолжены одним из его учеников, профессором МГУ В. А. Немиловым (1891—1950 гг.). Он исследовал многие двойные и тройные металлические системы на основе платины и палладия и выявил ряд закономерностей изменения физических свойств тройных систем в зависимости от их химического и фазового составов.

Следует отметить, что ученые МГУ внесли весьма значительный вклад в развитие различных областей физического металловедения. Так, в работах акад. П. А. Ребиндера (1898—1972 гг.) была установлена возможность управления процессами структурообразования с помощью весьма малых добавок межфазноактивных веществ. Им было открыто явление облегчения протекания про-

цессов деформации и разрушения металлов под действием адсорбционно-активной среды (эффект Ребиндера).

Исследования Я. И. Герасимова (1903—1983 гг.) были посвящены определению термодинамических свойств цветных металлов и полупроводниковых материалов.

Труды академика Ю. Н. Работного (1914—1985 гг.) связаны с проблемами теории ползучести и теории пластичности материалов.

Большой вклад в развитие методов рентгеноструктурного анализа для исследования металлов был внесен проф. Г. С. Ждановым и В. И. Ивероновой.

Значительные успехи в развитии работ по исследованию магнитных свойств металлов и сплавов связаны с именем проф. Н. С. Акулова. Под его руководством был создан ряд приборов и, в частности, анизометр для определения структурных превращений в металлах. Исследованию особенностей магнитного состояния и разработке сплавов с особыми магнитными свойствами посвящены работы проф. Е. И. Кондорского и К. П. Белова.

Большой вклад в развитие рентгеноструктурного анализа металлов был внесен С. Т. Конобеевским (1880—1970 гг.). Он подробно исследовал изменение структуры металлов при пластической деформации, отжиге, фазовых превращениях. Им изучены процессы образования текстуры при прокатке, оценено влияние внутренних напряжений на процессы диффузии в сплавах. Им созданы основы современной теории старения и распада твердых растворов.

Создание московской школы металловедов во многом связано с именем А. М. Бочвара (1870—1947 гг.). Он принимал активное участие в организации Московской горной академии (1919 г.) и Московского института цветных металлов и золота (1930 г.). А. М. Бочваром проведен широкий круг исследований структуры и свойств легких сплавов на основе алюминия и магния, подшипниковых сплавов, бронз.

С именем его сына акад. А. А. Бочвара (1902—1984 гг.) связано открытие явления сверхпластичности сплавов. Им был исследован механизм этого явления и определены условия, необходимые для его реализации.

Широко известно «правило Бочвара» о связи между температурой рекристаллизации и абсолютной температурой плавления металлов. Фундаментальные исследования выполнены А. А. Бочваром и в ряде других областей металловедения и металлофизики. Им подробно изучены особенности эвтектической кристаллизации сплавов, процессы деформации и рекристаллизации металлов и сплавов, заложены основы теории жаропрочности сплавов. В области прикладного материаловедения А. А. Бочваром проведено изучение процессов литья легких сплавов под давлением, определены литейные свойства ряда сплавов и проведено их сопоставление с особенностями диаграмм состояния. Проведенные работы открыли новые пути для изыскания литейных сплавов.

Следует также отметить исследования в области изучения особенностей фазовых превращений и теории коррозии, выполненные в Московском институте цветных металлов и золота. Работы Н. Н. Сироты посвящены термодинамике и кинетике фазовых превращений, изучению связи между структурой металлов и их физическими свойствами, изучению температурной зависимости теплоемкости твердых тел, упругих и термодинамических констант в связи с характером и энергией межатомного взаимодействия.

Г. В. Акимовым (1901—1953 гг.) был решен ряд важных теоретических вопросов коррозии металлов — многоэлектродных гальванических систем, неравновесных электрохимических потенциалов и др. Много внимания он уделил изучению механизма коррозионного процесса и разработке практических рекомендаций по борьбе с коррозией. Им предложены методы защиты от коррозии алюминиевых сплавов, методы протекторной защиты конструкций, разработаны новые нержавеющие стали и жаростойкие сплавы.

Развитие московской школы металловедов связано также с именем проф. Н. А. Минкевича (1883—1942 гг.), создавшего кафедру металловедения и термической обработки стали в Московском институте стали. Научные интересы Минкевича концентрировались в области изучения природы прочности стали, превращений в сталях, разработке сталей с особыми физико-химическими свойствами. Его работы в области термической и химико-термической обработки стали содействовали внедрению многих новых технологических процессов в отечественное машиностроение.

Академик Н. Т. Гудцов (1885—1957 гг.) изучал явления, происходящие в металлах при их кристаллизации, нагреве, в процессе эксплуатации. Им исследованы многие сорта углеродистых и легированных конструкционных и инструментальных сталей. Гудцовым разрабатывалась теория фазовых превращений в стали при охлаждении, предложены новые воззрения на диаграмму состояния железо — углерод. Ряд его работ посвящен явлениям, происходящим при закалке и отпуске сталей.

Работы А. С. Займовского направлены на создание новых сплавов с особыми физическими свойствами, технологии их изготовления и обработки.

В настоящее время в Московском институте стали и сплавов (МИСиС) работает целая плеяда известных ученых — Б. Г. Лившиц, Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, С. С. Горелик, И. И. Новиков, М. А. Штремель и др., плодотворно изучающих различные аспекты физического металловедения.

Большие заслуги в деле организации в СССР работ в области физического металловедения принадлежат выдающемуся ученому металлургу И. П. Бардину (1883—1960 гг.). С середины 40-х годов он возглавил Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии (ЦНИИЧМ) и Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, где организует широкие исследования в области металлофизики.

Большой вклад в развитие науки о металлах был внесен А. А. Байковым (1870—1946 гг.). Его основные работы связаны с изучением закономерностей фазовых превращений в металлах и сплавах, а также теории металлургических процессов. Им были получены очевидные доказательства реального существования аустенита в сталях, изучены особенности фазовых превращений в сплавах на основе никеля, меди и др., проанализированы особенности образования игольчатых структур, проведено исследование высокоуглеродистых фаз в сталях.

Большой цикл работ по изучению природы металлического состояния процессов пластической деформации и разработке новых сплавов был выполнен в Институте металлургии им. Байкова под руководством Н. В. Агеева (1903—1983 гг.).

В 40-х годах Н. В. Агеевым был выполнен большой цикл исследований атомного строения фаз переменного состава ряда систем, в том числе по упорядочению твердых растворов в системе золото — медь. Эти работы легли в основу создания нового раздела металловедения — химии металлических сплавов, что нашло отражение в монографиях «Химия металлических сплавов» (1941 г.) и «Природа химической связи в металлических сплавах» (1947 г.). В дальнейшем Агеевым с сотрудниками были изучены особенности строения большого числа соединений в двойных и тройных системах. Полученный экспериментальный материал позволил ему сформулировать в общем виде закономерности связи между положением элементов в периодической системе и их способностью к образованию твердых растворов и химических соединений.

В работах Н. В. Агеева были также исследованы особенности теплового расширения сталей, причины образования полосчатой структуры в углеродистых сталях, процессы окисления металлов при высоких температурах, механизм пластического течения о. ц. к., г. ц. к. и г. п. металлов и их твердых растворов.

В разные годы в Институте металлургии им. Байкова работала большая группа выдающихся ученых-металловедов: И. А. Одинг, И. М. Павлов, Е. М. Савицкий, С. И. Губкин и др.

Большой вклад в развитие работ по проблеме прочности металлов был внесен И. А. Одингом (1896—1964 гг.). Основные его работы связаны с созданием новых методов испытания механических свойств металлов и развитием дислокационных представлений в их строении.

С. И. Губкин (1898—1955 гг.) разрабатывал теорию пластической деформации металлов. Им сформулирован ряд основных положений теории течения металлов. Он предложил новый показатель, характеризующий способность металла к изменению формы — деформируемость.

Работы И. М. Павлова были посвящены теории прокатки. В последние годы его интересы концентрировались в области обработки давлением композиционных материалов.

Е. М. Савицким выполнен обширный цикл работ по исследованию новых металлических систем редких, тугоплавких, благородных и радиоактивных металлов. Им изучены структурные особенности и выявлены закономерности их связи с физическими свойствами монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения и др.). Одним из первых в стране он начал разрабатывать сверхпроводящие сплавы, им создано большое число новых сплавов с особыми физическими свойствами, нашедших широкое применение в электронике, энергетике, приборостроении и других отраслях промышленности. Савицким было развито новое научное направление — прогнозирование возможностей получения и расчет свойств металлических сплавов и соединений с помощью ЭВМ по данным об электронном строении компонентов.

И. И. Корнилов провел большой цикл работ в области жаропрочных и жаростойких сплавов и, в частности, сплавов на основе титана.

В настоящее время в Институте металлургии им. Байкова плодотворно работает большая группа известных ученых металловедов: О. А. Банных, Г. С. Бурханов, Е. М. Дриц, В. С. Иванова, Л. И. Иванов, Ю. К. Ковнеристый, С. Б. Масленков, Н. И. Новиков, М. Х. Шоршоров, развивающих различные аспекты науки о металлах.

Большой вклад в развитие физического металловедения легких и жаропрочных сплавов был внесен А. Ф. Беловым, С. Т. Кишкиным, И. Н. Фридляндером, В. И. Добаткиным.

Под руководством акад. А. Ф. Белова был разработан ряд новых прогрессивных технологических процессов литья, пластической деформации и термической обработки алюминиевых, магниевых, титановых и никелевых сплавов и сплавов на основе тугоплавких металлов. В последний период он возглавил работы технологического и металловедческого плана в области гранульной металлургии жаропрочных никелевых сплавов.

В работах акад. С. Т. Кишкина были выдвинуты новые представления о природе легирования и прочности металлических сплавов, сформированы принципы получения высокопрочных и жаропрочных материалов. Им создано много новых конструкционных материалов.

Большие успехи в области металловедения алюминиевых и бериллиевых сплавов, композиционных материалов связаны с именем И. Н. Фридляндера. Им детально исследованы четверная система Al — Zn — Mg — Cu, тройные системы Al — Be — Mg, Al — Li — Mg и другие и установлены закономерности изменения свойств в сплавах этих систем. На основании проведенных исследований под руководством Фридляндера была разработана серия высокопрочных алюминиевых сплавов, нашедших широкое применение. Так, на базе системы Al — Li — Mg были созданы сплавы, обладающие пониженной плотностью, повышенным модулем упругости при достаточно высоких показателях прочности и пластичности.

В работах В. И. Добаткина изучены закономерности кристаллизации непрерывного слитка алюминиевых сплавов, сопоставлены условия формирования структуры с литейными свойствами сплавов и качеством получаемого слитка. При непосредственном участии Добаткина был разработан ряд высокопрочных алюминиевых сплавов, сыгравших весьма важную роль в развитии отечественного самолетостроения. Им же был выполнен широкий круг исследований в области металловедения титановых сплавов.

Огромную роль в развитии физического металловедения в СССР сыграл акад. А. Ф. Иоффе (1880—1960 гг.) и созданный им в начале 20-х годов в Ленинграде ФТИ (Физико-технический институт АН СССР). В ФТИ был выполнен широкий круг исследований механических свойств металлов, процессов кристаллизации и роста кристаллов, особенностей металлического состояния. Так, выполненные в ФТИ работы акад. С. Н. Журкова были посвящены изучению закономерностей пластической деформации и разрушения металлов в зависимости от температуры и длительности испытаний. Им был исследован механизм ползучести металлов, выявлены связи механических свойств с природой межатомного взаимодействия. Журков обратил внимание на роль теплового движения атомов в процессах деформации и разрушения металлов.

Значительный вклад в исследование механических свойств металлов был внесен работами Н. Н. Давиденкова. Он исследовал процессы, протекающие в металлах при больших ударных скоростях нагружения, и разработал теорию хладноломкости. Давиденков показал значение «сериальных» испытаний для определения критической температуры перехода в хрупкое состояние. Изучая особенности пластической деформации металлов, он развил теорию прочности при сложном напряженном состоянии, разработал также ряд методов измерения остаточных напряжений в изделиях и способов борьбы с ними. Много внимания он уделял исследованиям природы усталостного разрушения металлов.

Широкую известность среди специалистов получили работы А. В. Степанова (1908—1972 гг.) в области кристаллизации и исследования процессов роста кристаллов. Им, в частности, был предложен нашедший широкое практическое применение метод выращивания кристаллов с использованием формообразователя — «метод Степанова».

Большой вклад в развитие металлофизики был внесен Л. И. Френкелем (1894—1952 гг.). Он предложил квантовую теорию движения электронов в металле, заложил основы современной теории ферромагнетизма, выдвинул идеи об образовании и роли точечных дефектов в кристаллической решетке. Френкель указал на аналогии, существующие между жидкостью и твердым телом. Его идеи о строении жидкости впоследствии получили экспериментальное подтверждение и на многие годы предопределили развитие исследования в этом направлении.

С ленинградской школой связаны труды Н. Н. Беляева (1890—1944 гг.), посвященные теории пластической деформации и ее применении к исследованию явлений ползучести и релаксации металлов при высоких температурах. В области прикладного материаловедения им были изучены основные причины разрушения рельс и вагонных осей в процессе их эксплуатации. К ленинградской школе примыкают и работы М. Г. Окнова (1878—1942 гг.). Его исследования были посвящены анализу возможности использования метода измерения объемных изменений для изучения процессов фазовых превращений в сплавах. Широкую известность среди специалистов получил его фундаментальный труд «Металлография чугуна» (1933 г.), где были обобщены имеющиеся к тому времени материалы о структуре и свойствах чугуна.

Ленинградский ученый акад. И. В. Горынин известен своими трудами по теоретическим основам легирования сталей, фундаментальными исследованиями в области коррозионно-механической прочности металлических материалов, радиационного материаловедения.

Роль ленинградского ФТИ в становлении советского физического металловедения не исчерпывалась только тем, что в его стенах выполнялись первоклассные работы. По инициативе акад. А. Ф. Иоффе в конце 20-х и начале 30-х годов в ряде городов СССР были созданы физико-технические институты. Работа по их созданию проводилась в основном силами сотрудников ленинградского ФТИ. Именно эти физико-технические институты и явились той базой, на основе которой и развивалось в стране физическое металловедение. Так, в 1932 г. Б. Н. Финкельштейном и Г. В. Курдюмовым был основан Днепропетровский физико-технический институт. Впоследствии (в 1944 г.) этот институт был преобразован в институт Физики металлов и металловедения ЦНИИчермет им. И. П. Бардина.

С именем Г. В. Курдюмова связано развитие науки о мартенсите. Им проведены фундаментальные исследования кристаллической структуры мартенсита и механизма его образования, природы фазовых превращений, процессов упрочнения и разупрочнения, протекающих в сталях и сплавах. Он открыл явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа (эффект Курдюмова), послужившее основанием для разработки сплавов, обладающих памятью формы. Многие труды Г. В. Курдюмова давно стали классическими.

Наряду с изучением особенностей мартенситного превращения в Днепропетровском физико-техническом институте, а позднее в ЦНИИчермете и Институте металлофизики под руководством В. И. Данилова развивались иссле-

дования в области кристаллизации металлов. Им и его учениками Д. С. Каменецкой, Д. Е. Овсиенко и др. исследовалась структура металлических расплавов, особенности ближнего порядка в них, механизм зарождения и роста кристаллов, явления, происходящие при введении ультразвуковых колебаний в кристаллизующийся расплав.

Г. П. Иванцовым был проведен цикл исследований дендритных форм роста кристаллов. В последние годы в ЦНИИчермете работы в области кристаллизации металлов успешно развиваются В. Т. Борисовым, Б. Я. Любовым, Д. Е. Темкиным. В разные годы там работали и работают такие известные ученые, как Ю. А. Багарацкий, И. Н. Голиков, А. П. Гуляев, Ю. Д. Тяпкин, Л. Н. Утевский, Р. И. Энтин и др., внесшие значительный вклад в развитие физического металловедения.

Институт физики металлов и металловедения ЦНИИчермета послужил базой для образования в начале 60-х годов Института физики твердого тела АН СССР. Возглавляемый акад. Г. В. Курдюмовым, а впоследствии его учеником акад. Ю. А. Осипьяном, институт развернул работы в области физического материаловедения.

Академик Ю. А. Осипьян возглавил разработку нового фундаментального направления в физике твердого тела — изучение процессов взаимодействия дислокаций и электронов в кристаллах. Он открыл фотопластический эффект, связанный с действием света на процессы пластической деформации полупроводниковых материалов. Им детально были изучены особенности влияния дислокаций на оптические свойства полупроводников.

Проведенные акад. Осипьяном работы по исследованию механических свойств нитевидных кристаллов показали, что их реальная прочность приближается к теоретически вычисленным значениям.

Наряду с исследованием особенностей строения полупроводниковых материалов в институте под руководством чл.-корр. АН СССР Ч. В. Копецкого были проведены циклы работ в области металловедения тугоплавких металлов, высокопрочных сталей, изучены особенности строения границ зерен. В частности, Ч. В. Копецким исследованы закономерности изменения структуры при деформации тугоплавких металлов, выявлены особенности связи структуры и свойств.

В последние годы в институте развернуты широкие работы в области аморфных металлов, воздействия ультразвука на металлы, композиционных материалов.

В послевоенные годы украинская школа технологов и материаловедов получила широкое мировое признание. Возглавляемая в настоящее время акад. Б. Е. Патоном эта школа внесла существенный вклад в развитие новых технологических процессов получения и обработки материалов, например электрошлаковый переплав металлов, новые методы их электросварки, создание новых материалов (композиционные и керамические), изучении их структуры и свойств.

В Институте металлофизики АН УССР Г. В. Курдюмовым и Л. Г. Хандросом были выявлены особенности поведения «упругого мартенсита», что послужило теоретической базой для создания сплавов с «памятью формы». Фундаментальные работы по проблеме упорядочения в сплавах были выполнены А. А. Смирновым и М. А. Кривоглазом. Большой цикл исследований в области физического металловедения был проведен под руководством Б. Я. Пинеса. Им были разработаны многие положения теории спекания порошков, изучены процессы взаимной диффузии металлов, проведены расчеты диаграмм состояния.

Большой вклад в развитие физического металловедения внесла днепропетровская школа. Наряду с упоминавшимися выше работами ученых ФТИ, следует указать на работы В. Н. Свечникова, К. Ф. Стародубова, К. П. Бунина.

Работы В. Н. Свечникова были посвящены изучению поведения газов в стали, систематике влияния легирующих элементов на полиморфизм железа, исследованию особенностей фазовых превращений в стали при нагреве, явлению хладноломкости.

Работы К. Ф. Стародубова были связаны с изучением процессов распада пересыщенных твердых растворов.

К. П. Бунин и его ученики провели фундаментальные исследования структуры и свойств чугунов. Он впервые в СССР начал изучать поведение водорода в металлах. Его учениками построены многие диаграммы состояния металл — водород (Fe — H, Ni — H), ими (В. И. Шаповаловым) был открыт ряд интересных особенностей, сопровождающих фазовые переходы в присутствии водорода (эффект потери формы).

В Днепропетровском государственном университете в начале 40-х годов Е. С. Бушуевым, И. В. Салли и И. С. Мирошниченко были выполнены пионерские работы по закалке металлов из жидкого состояния. В этих исследованиях рентгеновскими методами впервые было зафиксировано аморфное состояние в быстрозакаленных легкоплавких сплавах.

Уральская школа металловедов имеет давние традиции. Научная деятельность С. С. Штейнберга (1872—1940 гг.) и его учеников связана с работами в области закалки. Этой группой исследователей были всесторонне и подробно изучены процессы, происходящие в структуре стали при ее термической обработке, и, в особенности, характер и кинетика образования мартенситной структуры. Эти исследования оказались весьма полезными как для разработки теории термической обработки стали, так и для решения ряда практических вопросов. На основе сделанных обобщений были обоснованы процессы ступенчатой и изотермической закалки и изотермического отжига, позволившие значительно улучшить качество изделий после термической обработки. В уральской школе был также разработан метод многократного отпуска быстрорежущей стали, а также изучено влияние различных легирующих элементов на величину зерна при термической обработке стали.

Уральская школа физического металловедения также была тесно связана с ленинградским Физико-техническим институтом. В создании свердловского Института физики металлов принимал участие «посланец из Ленинграда» ныне акад. С. В. Вонсовский. В институтах уральского региона созданы пользующиеся мировой известностью школы по магнетизму (С. В. Вонсовский, Я. Ш. Шур), термической обработке сталей (В. Д. Садовский), исследованию строения расплавов (Н. А. Ватолин). Так, значительный вклад в раскрытие особенностей электрических и магнитных свойств металлов и полупроводниковых материалов был внесен работами С. В. Вонсовского. Им была построена общая теория ферромагнетиков вблизи точки Кюри, изучены оптические, магнитооптические и электрические явления в ферромагнетиках. Вонсовским был развит общий метод квазичастиц в теории переходных металлов и полупроводников.

Академиком В. Д. Садовским была разработана оригинальная теория фазовой перекристаллизации при нагреве стали, объясняющая физическую природу структурной наследственности при термической обработке. Это дало возможность научно обосновать режимы термообработки, направленные на устранение крупнозернистости стали, возникающей при литье, сварке и других технологических операциях. Им было исследовано влияние легирующих элементов на кинетику изотермического превращения аустенита, на мартенситное превращение и поведение остаточного аустенита при отпуске, изучены явления хрупкости при отпуске сталей.

В сибирской школе под руководством акад. В. Д. Кузнецова (1887—1963) гг. успешно развивались работы по физике прочности. В настоящее время ведутся работы по упорядочению в сплавах, применению метода псевдопотенциала в теории сплавов.

Проведенный краткий обзор развития работ по физическому металловедению в России и СССР показывает, что русскими учеными внесен существенный вклад в развитие этой науки.

Ниже приводится краткий список изданий по истории развития отечественного физического металловедения:

Богачев И. Н. П. П. Аносов и секрет булата. М.: Машгиз, 1952.
Гусева Л. Н. Николай Владимирович Агеев. М.: Наука, 1976.
Данилевский В. В. Русская техника. 2-е изд. Л.: Кн. изд-во, 1949.
Меншуткин Б. Н. Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова. 3-е изд. М.—Л.: Наука, 1947.

Сидорин И. И. Роль русской науки в развитии металловедения и термической обработки металлов. М.: Машгиз, 1948, вып. 1, 1951, вып. 2.
Уразов Г. Г. Академик Н. С. Курнаков — основатель физико-химического анализа и глава научной школы. М.: Наука, 1941.
Шафрановский П. И. Е. С. Федоров великий русский кристаллограф. М.: Наука, 1945.

Глава 2 а. КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Г. Е. Экснер (*H. E. Exner* — Institut für Werkstoff — wissenschaften Max—Planck—Institut für Metallforschung 7000 Stuttgart 1, BRD)

Введение

Микроструктура технических материалов формируется в процессе производства. За исключением редко встречающихся случаев, когда микроструктура остается неизменной и не отличается по своей природе и геометрии в исходном материале и конечном продукте, например твердые тугоплавкие неметаллические частицы, каждый шаг производства влияет на количество, состав и пространственное распределение химических составляющих и дефектов в материале. Это приводит к тому, что микроструктура материала обычно значительно отличается от термодинамически и геометрически равновесной, предсказываемой термодинамикой или термостатикой (см. гл. 10 о термодинамике в металлургии и гл. 11 о фазовых диаграммах). Обычные обработки — литье, пластическая деформация, термообработка — формируют микроструктуру, значительно отличающуюся от, например, получаемой методами порошковой металлургии. И наоборот, механизм конкретного метода обработки может быть изучен по изменениям в микроструктуре в зависимости от условий обработки (ср. например, гл. 13 о затвердевании, разд. 2, гл. 2б, гл. 14 и 15 о диффузионных и бездиффузионных превращениях или гл. 28 о рекристаллизации). Знание деталей формирования микроструктуры важно для понимания соотношений между параметрами производства и свойствами материала при его практическом использовании. Так как микроструктура в значительной мере определяет наиболее важные технологические свойства (см. например, гл. 25 о механических свойствах многофазных сплавов), то такие исследования важны для создания новых металлических и неметаллических материалов.

В литературе существует несколько определений термина микроструктура (см. например, Петцов и Хорнбоген [215], Хорнбоген [134], Хогарти [137], Шатт [245]). С точки зрения задач этой книги, наиболее подходящим является следующее определение. Микроструктура кристаллических материалов определяется типом, структурой и числом фаз; числом, геометрическими характеристиками (размер, форма и т. д.) и топологическим распределением областей отдельных фаз, их поверхностей раздела; типом, структурой и геометрией дефектов решетки (которые в большинстве случаев не являются термодинамически равновесными). Экспериментальным методом изучения микроструктуры является металлография.

Металлография зародилась в XVII столетии, когда английские, французские и немецкие ученые впервые исследовали металлические объекты с помощью простейших оптических приборов (см., например, Смит [256], Тенси [262], Пучш [226]). Современная металлография возникла на 200 лет позднее —

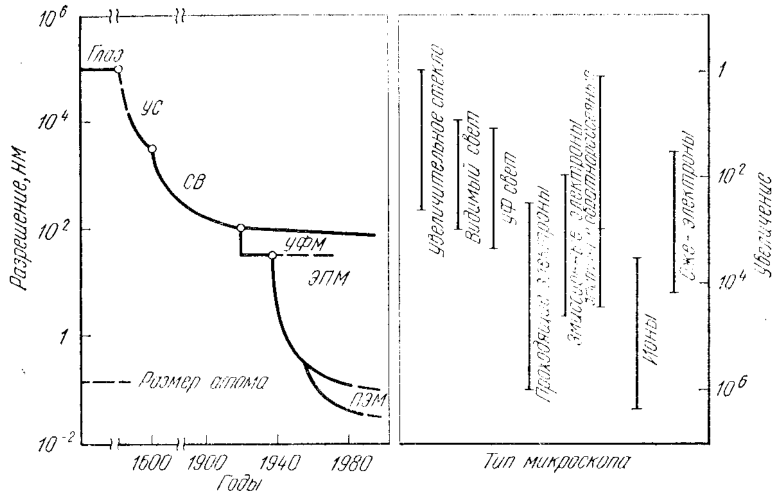


Рис. 1. Этапы развития микроскопии поверхности и диапазон увеличений наиболее важных типов микроскопов [215]:
СВ — световой микроскоп; УФМ — ультрафиолетовый микроскоп; ЭПМ — электронный просвечивающий микроскоп; ПЭМ — полевой эмиссионный микроскоп; УС — увеличительное стекло

в 1863 г., когда Сорби сконструировал микроскоп, позволяющий наблюдать поверхность непрозрачных тел в отраженных лучах, или в 1865 г., когда он впервые наблюдал и описал некоторые элементы микроструктуры технического железа [1]. Сегодня имеется обширный арсенал приборов и методик для микроструктурных исследований. На рис. 1 показано развитие разрешающей способности поверхностной микроскопии.

В первой части гл. 2 (гл. 2а) рассмотрены методики микроструктурных исследований. В центре внимания вопросы качественных и количественных методов в оптической и электронной сканирующей микроскопии поверхности с кратким обзором других методов формирования изображения и анализа состава. Отдельная глава (гл. 3) посвящена просвечивающей электронной микроскопии, включая аналитическую просвечивающую микроскопию.

Во второй части гл. 2 (гл. 2б) будут обсуждены различные типы дефектов решетки, влияющие на формирование микроструктуры (элементы микроструктуры) и эволюция микроструктуры.

1. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Металлические материалы, как правило, непрозрачны, поэтому в металлографии преобладают исследования плоского сечения в отраженных лучах. Однако прозрачность некоторых металлов и кремния для инфракрасного излучения позволяет исследовать их на просвет в инфракрасных лучах.

Различные компоненты металлического сплава различаются по амплитудам и фазовыми характеристиками отраженных лучей.

[1] Великий русский металлург П. П. Аносов в 1831 г. на Златоустовском заводе впервые применил микроскоп для исследования структуры металлов. *Прим. ред.*

Амплитудные различия видимы из-за разной абсорбции лучей и выражаются в различных уровнях «серости» или в цвете. Фазовые различия могут быть обнаружены с помощью специальных приспособлений. Методы приготовления плоских сечений, улучшения контраста травлением или иным способом, тип микроскопического прибора должны быть выбраны с учетом особенностей исследуемого материала для получения максимума информации из микроскопических исследований.

1.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Основные методы приготовления металлографических образцов указаны в табл. 1.

Многочисленные методы приготовления образцов систематизированы в руководствах Шумана [246], Петцова и Экснера [214]. Здесь обсуждаются только основные аспекты методик.

Таблица 1. Этапы приготовления образцов для металлографических исследований

Этап подготовки образца	Вариант выполнения операции в этапе	Конструктивное исполнение и используемые материалы
Отбор и приготовление	Систематический отбор	Механическая резка пилой, диском, ультразвуковая резка, обточка, дробление, распыление
	Случайный отбор	Электроэрозионная резка в устройстве с плоским электродом, с круглым электродом
		Электрохимическая резка — кислотная резка, сверление, струйная обработка
Закрепление	Фиксация в зажимах	—
	Заливка	Неорганические материалы — легкоплавкие сплавы, стекло, сера, цемент, пластик, клей
		Органические материалы — натуральная резина, эластомеры
Маркировка	Гальванизация	
	Набивка клейма	
	Гравировка	Виброгравировка и электроэрозионная гравировка
	Надписывание образцов	—
	Одновременная заливка метки	—
Полировка поверхности	Электроэрозионная	—
	Электролитическая	—
	Механическая	—
Микротомирование	Сухое	Ленточные устройства, вибрационные, с вращающимся диском
	Влажное	Вручную

1.1.1. Приготовление образцов

Выбор конкретного участка массивного материала, из которого будет вырезан образец для металлографических исследований зависит от целей исследования. Ими могут быть:

— получение информации о структуре конкретной области массивного материала, например, при анализе причин разрушения;

— получение характеристики всего материала в целом;

— контроль качества материала в массовом производстве.

В двух последних случаях необходимо учитывать статистические флуктуации из-за негомогенности массивного материала, и для получения значимых результатов необходимо исследование нескольких образцов. Так как обычно заранее неизвестна степень гомогенности материала, то статистические параметры, среднее значение и среднеквадратичная ошибка (см. например, [214]) должны быть определены из образцов, которые вырезаются из материала случайным образом или по определенному закону. Кроме этого, повреждение образца при его отделении от массивного материала также может искажать результаты. Так, электроэрозионная резка (искровая обработка) изменяет химический состав вблизи поверхности резки на значительную глубину. В чистом железе на глубине 50 и 150 мкм от поверхности после электроэрозионной резки было обнаружено соответственно 0,9 и 0,3 % (по массе) углерода, осажденного из электролита и 0,8 и 0,2 % (по массе) меди, попавшей на поверхность из электрода.

Более «мягкие» режимы резко позволяют уменьшить глубину искаженного слоя до 10 мкм. Механическая резка водоохлаждаемым диском не изменяет химический состав, но вводит механические напряжения на глубину до 100 мкм и более [150, 281, 288]. Несмотря на недостатки этих широко распространенных методов резки, другие, например химическая резка быстро двигающейся проволокой в травящем растворе, применяется только для специальных целей (резки монокристаллов, полупроводников, хрупких материалов) из-за их большой длительности.

1.1.2. Закрепление образца

Заделка или фиксация образца относительно некритичные операции, хотя температура некоторых смол при затвердевании поднимается до 150 °С, что может вызвать нежелательную термообработку. Закругление или «заваливание» края шлифа может быть устранено нанесением гальваническим способом тонкого слоя меди или никеля на исследуемую поверхность. Загрязнение или изменение формы края пор в образце при полировке может быть устранено насыщением образца в вакууме смолой с низкой вязкостью и хорошей текучестью или насыщением в легкоплавких расплавах. Для металлов в этих целях используются соли, для керамик — стекла.

Поверхность шлифа после любой резки весьма неровная и требует дальнейшей обработки. Выравнивание неровностей на поверхности производится последовательной шлифовкой ее с помощью шлифовальной бумаги с постепенно уменьшающимся размером шлифующих частиц. Шлифовальная бумага представляет собой обычно водостойкую бумагу с нанесенными на нее частицами карбида кремния, размером от 80 мкм на «грубой» бумаге до 20 мкм на «тонкой» (рис. 2). Неизбежный нагрев поверхности при шлифовке может быть в значительной мере уменьшен охлаждением образца водой, но деформация поверхности неустранима [149, 213, 243, 281]. Эмпирически было установлено, что толщина деформированного слоя $X_д$ является функцией от глубины царапины $X_ц$ на поверхности образца $X_д = \alpha X_ц - \beta X_ц^2$, где α и β — константы, зависящие от материала [165]. На рис. 2 пока-

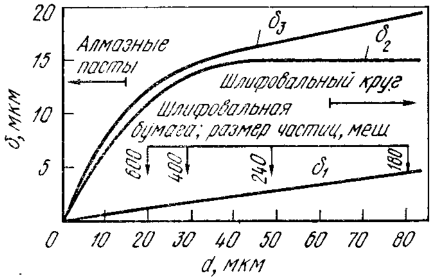


Рис. 2. Глубина царапин δ_1, толщина деформированного слоя δ_2 и суммарная глубина повреждений δ_3 слоя как функция размера шлифующих частиц d и способов шлифовки [213]

Рис.3. Деформированный слой в латуни после резки алмазным кругом; наклон шлифа к поверхности 5° [148] ×200

заны глубина царапин, толщина деформированного слоя и общая толщина повреждаемого слоя при шлифовке стали. Деформированный слой отчетливо виден на наклонном протравленном шлифе (рис. 3).

Для того, чтобы получить поверхность, свободную от артефактов обработки, поврежденный слой удаляют полировкой. Относительно легко получить поверхность без царапин, но приготовление полностью неповрежденной (без деформационного слоя) поверхности практически невозможно при механической полировке. Как недавно показано авторами работы [268], механическая полировка поверхности меди приводит к появлению всех признаков пластической деформации (полос скольжения, рекристаллизации, субзерен и т. д.) даже после длительной полировки с полирующим составом со сверхмелким (<1 мкм) размером частиц.

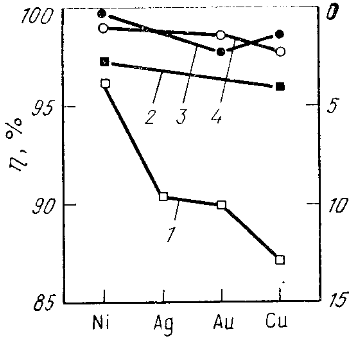


Рис. 4. Отражательная способность η поверхности металлов при различных способах ее полировки (в процентах по отношению к отражательной способности поверхности скола) [216]: *1* — полировка оксидом алюминия; *2* — алмазным порошком; *3* — резка микротомом; *4* — электрохимическая полировка

Химическая и электрохимическая полировка не приводит к деформации поверхностного слоя [213]. К методикам, дающим незначительные повреждения поверхности, следует отнести ионную полировку [163], суть которой состоит в распылении поверхности образца потоком ионов аргона с энергией 500—3000 эВ. Наиболее широко этот метод применяется для приготовления фольг при электронно-микроскопических исследованиях на просвет. Каждая операция при шлифовке и полировке должна выполняться таким образом, чтобы полностью удалялся слой повреждений от предыдущей обработки, так как деформация поверхностного слоя при грубой шлифовке, не удаленная последующими операциями, может исказить картину микроструктуры [42, 224, 243], привести к уширению линий и размытию пятен при рентгенодифракционных исследованиях и исказить результаты механических испытаний на твердость и пластичность [22, 78]. На рис. 4 показано влияние различных методик полировки на отражательную способность поверхности. Деформация поверхности затрудняет исследование ее в поляризованном свете. Термическая полировка, т. е. нагрев образца в вакууме после механической полировки дает гладкую, свободную от механических напряжений, поверхность [141].

Механическую полировку обычно проводят на вращающемся диске с непрерывной подачей на поверхность эмульсии из алмазного порошка или оксида алюминия. Твердые материалы полируют алмазной пастой, нанесенной на вращающийся деревянный брусок. Микрополирование алмазным резцом применяют в лабо-

раторных условиях для быстрого приготовления ровной поверхности мягких материалов. При микротомировании имеет место значительная локальная деформация поверхности реза [39, 154, 213], но качество поверхности хорошее [214, 216]. В последнее время развиты методы, позволяющие получить поперечные сечения металлов и сплавов средней твердости [148, 214].

Для химической и электрохимической полировки в литературе приведено значительное количество рецептов составов. Обзоры и ссылки на первоисточники по этой методике приведены в руководствах по металлографическим исследованиям [26, 213, 261]. Современный теоретический анализ методик приведен в [267, 275], ранние работы и обзоры указаны в [26, 213], однако теоретический анализ пока не позволяет предсказать параметры электрохимической обработки для любого выбранного материала.

При электрохимической полировке зависимость между плотностью тока на образце и напряжением на электродах позволяет подобрать условия, при которых нет подтравливания поверхности образца. Полировка поверхности происходит при режиме, соответствующем плато на вольт-амперной кривой, причем эти кривые могут быть сняты в обычных условиях эксперимента, а не в специальных электрохимических ячейках [237].

Несмотря на отсутствие полной информации о процессах, происходящих при механической, химической и электрохимической полировке, приготовление шлифов для металлографических исследований при достаточных навыках экспериментатора не представляет значительных трудностей, даже для наиболее трудных материалов.

1.1.5. Метод реплик

Исследование поверхности методом просвечивающей электронной микроскопии возможно путем приготовления тонких, прозрачных для электронов «слепков» с поверхности образца, повторяющих рельеф поверхности. Слепок с поверхности, или реплика, изготавливается из неорганических или органических материалов путем заливки поверхности высыхающим раствором, напрессовкой тонкой фольги и т. д. Методы приготовления реплик подробно описаны в работе [114]. Наиболее широк метод реплик применялся до появления высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии.

Реплики могут исследоваться не только в просвечивающем электронном микроскопе, но и в оптическом или сканирующем электронном микроскопе, а также с применением мягкого рентгеновского излучения. При неразрушающем контроле (например, при исследовании больших конструкций), высокотемпературных исследованиях, и изучении радиоактивных материалов, реплики являются часто единственным методом получения микроскопической информации о таких объектах [27, 209, 290]. В последнее время метод реплик все чаще применяется при исследовании в оптическом или сканирующем электронном микроскопе поверхностей излома при разрушении материалов, например, из-за коррозии под напряжением [51]. Приготовить несколько сечений под различными углами к поверхности намного легче на органической реплике, чем на самом образце, что и используется для восстановления трехмерного изображения поверхности разрушения [11].

1.2. ТРАВЛЕНИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ КОНТРАСТА

Человеческий глаз способен различать фазы в материале при микроскопических исследованиях только в том случае, если эти фазы имеют различный цвет или уровни «серости». Полированные поверхности, как правило, не дают такого контраста и поэтому необходимо применение специальных методик создания контраста.

1.2.1. Химическое и электрохимическое травление

При травлении полированной поверхности тем или иным травящим реагентом скорость травления различных фаз или зерен одной фазы с разной ориентацией кристаллической решетки неодинакова. Границы зерен и различные несовершенства кристаллической структуры травятся, как правило, наиболее быстро. Это неравенство скоростей травления при химическом или электрохимическом травлении является основой повышения контраста на различных фазах, дефектах решетки и т. д. В работах [15, 211, 212] приведены рецепты травящих растворов для металлов и сплавов, выявляющих те или иные дефекты структуры или фазы. Теоретический анализ удаления материала при химическом или электрохимическом травлении, развитый в исследованиях по коррозии [26, 75, 121, 244], редко применяется для определения оптимального состава и условий травления, как правило, это устанавливается эмпирически.

Локальные изменения отражательной способности или затенение участков поверхности из-за неровностей на ней, возникающих при травлении, дают различные уровни «серого», видимые в оптическом микроскопе. Типичными элементами, выявляемыми химическим и электрохимическим травлением, являются канавки по границам зерен, фасетки, разные уровни «серого» зерен, имеющих неодинаковую ориентацию, точечный растрав поверхности в местах выхода дислокаций, различие в цвете между фазами.

1.2.2. Термическое травление

Если активизировать нагревом перенос материала, то термодинамическая нестабильность полированной поверхности приводит к таким же эффектам, как и химическое травление. Основной

механизм переноса вещества в этом случае — это диффузия по поверхности, которая доминирует над селективным испарением. Кинетика термического травления границ зерен в настоящее время хорошо изучена [189]. Термическое травление с успехом применяется для выявления структуры химически устойчивых веществ, таких, например, как керамики.

1.2.3. Ионное травление

Основы хорошо известного, но сравнительно редко применяемого, метода ионного травления рассмотрены в обзорах [223, 282]. Суть метода состоит в распылении поверхности материала химически нейтральными ионами (например, ионами аргона) или химически активными (ионами кислорода). Физика распыления обсуждается в работах [198, 222].

Скорость удаления материала с поверхности зависит от соотношения атомных масс распыляемого материала и бомбардирующих его ионов (наиболее быстро распыление происходит при равенстве масс), энергии и плотности пучка ионов, энергии и характера связи атомов на поверхности. Подбором параметров распыления—напряжения и давления газа — можно добиться селективного удаления материала с поверхности и, таким образом, выявить структуру поверхности. Ионное травление широко применяется при исследовании композиционных материалов и в различных методиках исследования поверхности (Оже-спектроскопия, вторично-ионная масс-спектроскопия и т. д.).

1.2.4. Окрашивание поверхности, цветное травление

Значительное число так называемых травящих растворов при их использовании не дает рельефа на поверхности за счет удаления материала, а образует на поверхности слой, состоящий из продуктов реакции [143]. Толщина этого слоя (d) зависит от состава и ориентации микроструктурных составляющих на поверхности. Эти пленки, как правило, прозрачны и сами не имеют окраски, но неоднородность их толщины дает интерференционные цвета. Световые волны отражаются от поверхности пленки и от границы раздела пленка — материал, при этом глубина экстинкции определяется для нормального падения лучей из выражения

$$\lambda_e = (2/m)\, dn, \qquad (1)$$

где m определяет порядок интерференции (значения m, равные 1, 3, 5, соответствуют нулевому, первому, второму порядкам отражения); n — коэффициент отражения слоя продуктов реакции.

Контрастные слои, толщина которых определяется составом подложки, могут быть получены химическим травлением, электрохимическими способами, например анодным окислением (анодные слои) или термическим окислением путем нагрева металлического образца на воздухе. Методы цветового травления подробно освещены в литературе, см. например, [18, 19, 108, 109, 117, 121, 143, 282, 297], однако не во всех случаях окраска поверхности при образовании на ней пленки происходит из-за изменения толщины.

1.2.5. Интерференционный контраст в тонких пленках

Плоскопараллельный слой непоглощающего или слабопоглощающего вещества действует подобно отражательному интерференционному фильтру, который из-за многократного отражения на поверхностях раздела металл—пленка и пленка—воздух вызывает увеличение контраста между соседними фазами при условии, что их оптические константы различны. Оптические принципы этого эффекта обсуждены в работах [41, 42, 210, 299], многочисленные применения в металлографической практике приводятся в [43, 89, 108, 109, 116, 294]. Наиболее важным параметром, определяющим интерференционный контраст, является сдвиг фазы световой волны, отраженной от поверхности раздела материал—пленка. В светлопольной микроскопии этот сдвиг для металлических фаз слишком мал для того, чтобы быть видимым. Прозрачные или полупрозрачные слои резко усиливают эту разницу в контрасте, если выполняются два условия.

Первое условие — фазовое уравнение, связывающее толщину слоя d, и оптические свойства металлической фазы и пленки (фазовый сдвиг отраженной волны δ, коэффициент преломления n, порядок интерференции m с длиной волны λ_{min}, для которой интерференция максимально уменьшает интенсивность волны)

$$\lambda_{min} = 4\pi nd/[\pi(m-1)+\delta]. \qquad (2)$$

Обычно наибольший вклад дает первый порядок интерференции ($m = 1$).

Второе условие — амплитудное уравнение, описывающее зависимость относительной интенсивности R_{min} отраженной волны от ее длины. Для непоглощающего слоя

$$R_{min} = I_{отр}/I_{пад} = [(q - q_m)/(1 - qq_m)]^2, \qquad (3)$$

где $I_{пад}$ и $I_{отр}$ — интенсивности падающей и отраженной волны;

$$q = (n-1)/(n+1); \quad q_m = \sqrt{(n_m - n)^2 + k_m^2/(n_m+n)^2 + k_m^2};$$

n_m, k_m — соответственно коэффициенты преломления и поглощения для металлической фазы.

Были сделаны многочисленные попытки по определению n_m и k_m фаз, обычно встречающихся в металлических материалах, для нахождения толщины и коэффициента преломления слоя, дающего максимальный контраст. Контраст определяют из соотношения $k = (R_1 - R_2)/R_1$, где R_1 и R_2 — отражательные спо-

собности первой и второй фаз. Максимальный контраст возникает тогда, когда $R_1 = 0$, т. е. интерференция вызывает полное поглощение световой волны определенного цвета в одной из фаз. В этом случае при использовании фильтра, пропускающего только этот цвет, эта фаза будет выглядеть черной, а при наблюдении поверхности без светофильтра получим максимальный цветовой контраст.

Плоскопараллельные слои могут быть нанесены испарением или распылением. Для того, чтобы выполнить условие для амплитуды $R_{min} = 0$, слой должен иметь большой коэффициент преломления, если материал подложки обладает большой отражательной способностью (что наблюдается для большинства металлических фаз). Слои ZnSe, ZnS, TiO_2, ZnTe ($n = 2{,}4 \div 3{,}5$) наносят испарением. Поглощающие слои могут быть нанесены реактивным распылением. Реактивное распыление, впервые описанное в работе [9], проводится в атмосфере кислорода при его парциальном давлении 10^{-4} Па. Промышленные приборы для реактивного распыления позволяют получать слои с широким диапазоном оптических свойств [42, 89]. Недостатком метода является трудность вычисления параметров наилучшего контраста по сравнению с непоглощающими слоями [299]. Интерференционный контраст описан в этом разделе более подробно по сравнению с другими методиками из-за его меньшей известности, хотя он обладает прекрасной воспроизводимостью и применим к различным материалам.

Большая чувствительность человеческого глаза к цветовым оттенкам и возможность использования светофильтров делает метод цветового контраста весьма привлекательным. Кроме того, возможна количественная оценка состава фаз и точное определение вида (идентификация) фазы [299]. При идентификации фаз необходимо учитывать изменение цвета на цветных фотоснимках по сравнению с естественным цветом фаз [54, 90].

1.3. ОСНОВЫ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ И МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО КОНТРАСТА

Сложная конструкция механической и оптической системы современных металлографических микроскопов не позволяет подробно описать их в рамках книги по физическому материаловедению. Практические аспекты оптической микроскопии подробно рассмотрены в многочисленных монографиях [25, 26, 101, 102, 110, 152, 167, 170, 180, 199, 206, 221, 241]. Соответственно, основы оптики (волновая оптика, свойства линз, коррекция аберраций) и различные компоненты оптического микроскопа (система освещения, источники света, объектив и окуляр, поляризаторы, устройства для фазового контраста и интерферометрии) в данной книге рассматриваться не будут. Внимание будет сконцентрировано на таких вопросах, как предел разрешения, глубина фокуса, методы повышения контраста.

1.3.1. Разрешение и глубина фокуса

На рис. 5 показаны предел разрешения (минимальное расстояние между двумя точками в микрометрах или максимальное число линий видимых на единице длины $1/d$ в линиях на миллиметр длины) и глубина фокуса как функция числовой апертуры объектива $n \sin \alpha$, где n — коэффициент преломления среды перед объективной линзой ($n = 1$ для воздуха, $n = 1{,}25$ для иммерсионного масла); α — половина апертурного угла объективной линзы. Величина $n \sin \alpha$ определяет количество света, поступающего в объектив. Теоретический предел разрешения d определяется из соотношения $d = \lambda n \sin \alpha$, где λ — длина волны используемого излучения. Для зеленого света $\lambda = 500$ нм и при использовании иммерсионного масла между образцом и объективом (числовая апертура в этом случае $n \sin \alpha = 1{,}25$) получаем $d = 0{,}20$ мкм. На практике, однако, предел разрешения равен ~ 1мкм, даже если осветительная система, все линзы и диафрагмы тщательно сьюстированы.

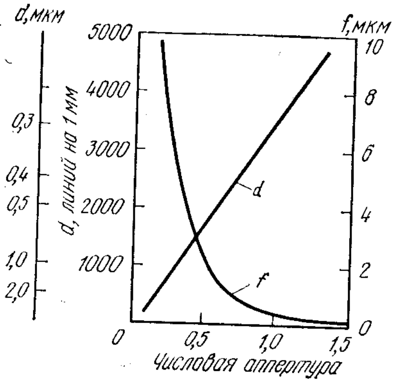


Рис. 5. Теоретический предел разрешения d (расстояние между двумя различными точками) и глубина фокуса f как функция числовой апертуры (для зеленого света)

Обычно применяют увеличения до 1000, использование более высоких увеличений не дает дополнительной информации, так как глубина фокуса обратно пропорциональна корню квадратному из числовой апертуры и чрезвычайно мала при этих увеличениях (~0,1 мкм).

1.3.2. Светлопольная микроскопия

Большая часть микроструктурных исследований с помощью оптического микроскопа проводится при вертикальном падении светового потока на поверхность образца — так называемая светлопольная микроскопия, оптические микрофотографии металлических материалов получены именно таким путем. Контраст возникает в результате локального изменения интенсивности светового потока из-за предшествующей отработки поверхности образца (методы создания и усиления контраста описаны в предыдущих разделах). Человеческий глаз может различить два уровня «серого», если контраст между ними $k = 0{,}2$, т. е. между черным и белым легко различаются 5 уровней «серого». Фотоусилители и телевизионные камеры более чувствительны

и могут регистрировать до 100 уровней «серого». Если требуется еще увеличить контраст, применяется одна из специальных методик, описанных в следующих пяти разделах.

1.3.3. Косое освещение, темное поле и контраст при локальном освещении

Если направление падающих на образец лучей изменять от вертикального до скользящего, то контраст может быть обращен (светлые места становятся темными и наоборот) и значительно усилен. Для некоторых типов образцов эффект усиления контраста может быть поразительным. Наклонное падение первичного светового пучка может быть достигнуто простым сдвигом конденсорной диафрагмы в сторону от оптической оси, что приводит к появлению теневого контраста. Эта методика может быть применена только при небольших увеличениях. Более эффективным методом является темнопольное освещение, суть которого состоит в том, что свет от источника не освещает поверхность образца, а отражается на нее кольцеобразным зеркалом или линзой, окружающей объективную линзу. В этом случае в объектив попадает только свет, случайно рассеянный на неоднородностях поверхности. Рельеф поверхности, поры, трещины, границы зерен и другие неоднородности на поверхности при этом выглядят яркоосвещенными участками на темном фоне. С помощью этой методики легко контролировать качество полировки поверхности, так как царапины в виде светлых линий отчетливо видны на темном фоне.

Метод локального освещения позволяет получить изображение поверхности, аналогичное темнопольному, за счет помещения диафрагмы между источником света и конденсорной линзой. Передвигая диафрагму, можно освещать различные участки исследуемой поверхности.

Метод позволяет измерять углы наклона плоских участков на поверхности образца, например, при изучении границ наклона или кручения [26]. Точность определения угла при этом, в зависимости от увеличения, изменяется от 1′ до 60′. При качественном анализе образца метод имеет все преимущества темнопольного изображения без потери разрешающей способности.

1.3.4. Поляризационная микроскопия

Плоскополяризованный световой луч формируют, помещая поляризатор перед конденсорной линзой. При отражении света от оптически изотропной поверхности плоскость (направление) поляризации не меняется и световой луч без ослабления проходит через кристалл-анализатор, расположенный параллельно поляризатору. Если кристалл-анализатор вращать, то интенсивность прошедшего через него света будет уменьшаться и, в идеальном случае, падать до нуля при расположении анализатора в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации светового луча.

Если плоскополяризованный луч отражается от оптически анизотропной поверхности, то он разделяется на две компоненты, имеющие взаимно перпендикулярные плоскости поляризации.

Интенсивность компонент изменяется в зависимости от кристаллографической ориентации материала по отношению к плоскости поляризации. Поэтому интенсивность света, прошедшего через кристалл-анализатор, зависит от ориентации кристаллической решетки образца, и при вращении анализатора яркость изображения поверхности образца меняется. Для поликристаллического образца микрокристаллы (зерна) будут иметь неодинаковую яркость при их наблюдении в поляризованном свете. Кроме того, некоторые оптически анизотропные вещества, например неметаллические включения, такие, как оксид меди, будут окрашиваться в белом поляризованном свете из-за изменения отражающей способности с длиной волны или степенью поглощения. Цвет и его изменение при вращении кристалла-анализатора позволяют определить тип включения.

Поляризованный свет полезен в металлографии для дифференциации оптически однородных и неоднородных составляющих структуры, позволяя исследовать границы зерен и двойники в таких оптически анизотропных металлах, как Zn, Mg, Ti и V. При исследовании образца в поляризованном свете его поверхность должна быть недеформирована, поэтому желательно ее предварительно обработать с помощью химической или электрохимической полировки, хотя были случаи успешного применения поляризационной микроскопии для твердых или неполирующих металлов [141]. Возможно даже исследование кубических кристаллов, если создать на их поверхности химическим травлением ямки или канавки травления или покрыть их поверхность тонкой анизотропной пленкой путем анодного окисления или выращивания эпитаксиального слоя [221].

Обзор применений поляризованного света в металлографии и минералогии приведен в работах [50, 110, 180, 184, 221, 293]. Количественный анализ в проходящем поляризованном свете применяется пока главным образом в петрографии и биологии, хотя некоторые измерения возможны и для металлов в отраженном свете. Применение поляризованного света для получения изображения доменов в металлических кристаллах на основе эффекта Керра описано в работе [31]. Контраст, который возникает при вращении плоскости поляризации на небольшие углы (от 1′ до 20′), может быть усилен с помощью интерференционного эффекта (см. 1.2.5).

1.3.5. Фазовый и интерференционный контраст

Оптические методы, преобразующие изменение фазы или интенсивности колебаний световой волны в изменение цвета или освещенности, широко применялись в металлографии до появления таких современных методик обработки поверхности, как

нанесение интерференционного слоя или воспроизводимое электролитическое травление [25, 104, 143, 180]. Традиционные методы фазового и интерференционного контраста развиты более 30 лет тому назад, но по-прежнему широко применяются и описаны в деталях в многочисленных обзорах, например [25, 143, 199]. Фазовый контраст — наиболее широко применяемый в биологии при наблюдении в проходящем свете [296] — трансформирует незначительные изменения фазы волны при небольших различиях в высоте участков металлической поверхности в видимые человеческим глазом различия в интенсивности света. Это достигается сдвигом фазы у части светового потока отраженного от поверхности с помощью так называемой фазовой пластины на половину длины волны и интерференцией этой модифицированной волны с неизменной отраженной волной. Интерференция волн дает изменение в уровне «серого» отдельных участков поверхности. Методом фазового контраста могут быть обнаружены на порядок меньше различия в рельефе на поверхности по сравнению со светлопольной микроскопией.

Интерефеpенционный контраст формируется при использовании поляризованного света и призматической системы, которая разделяет свет на два луча равной интенсивности, распространяющихся под малым углом друг к другу. Эти лучи падают на поверхность образца в близколежащих соседних точках и после отражения интерферируют друг с другом. Известно несколько технических схем реализации этого метода — так называемый контраст Номарски, интерференция Майкельсона и др. [50, 143, 221, 239]. Если на поверхности образца существует рельеф, то различие высот проявится в цветовых различиях, которые могут быть изменены сдвигом призм. В работе [143] продемонстрировано использование интерференционного контраста при исследовании стали и чугуна, многочисленные применения этого метода даны также в [17, 25, 239, 257].

1.3.6. Оптические фильтры

Контраст между неодинаково окрашенными участками может быть усилен подбором соответствующей длины волны падающего света. В отличие от цветных стекол, подвижные клиновые интерференционные фильтры позволяют получить монохроматический свет с любой длиной волны. Образующийся при этом контраст весьма удобен для фотографирования (если используется зеленый свет) и для систем автоматического анализа изображений с телевизионной камерой в качестве детектора.

1.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ И ПРИСТАВКИ

1.4.1. Стереомикроскопия

Оптическая стереомикроскопия пригодна для изучения грубых поверхностей при малых увеличениях (до 100) [280]. Современные варианты оптических стереомикроскопов позволяют наблюдать поверхность под углом 45° от вертикали без наклона образца. Однако сканирующая электронная микроскопия, позволяющая изучать грубые поверхности с большей глубиной фокуса и в широком интервале увеличений, в настоящее время практически полностью вытеснила оптическую стереомикроскопию. Иногда ее применяют в металлографических лабораториях для быстрой оценки состояния поверхности и контроля ее качества.

1.4.2. Высокотемпературная микроскопия

Использование приставок для нагрева образцов в высокотемпературной оптической микроскопии требует применения длиннофокусного объектива для обеспечения необходимой защиты от окисления, что создает определенные трудности. Кроме того, широкое распространение сканирующих и фотоэмиссионных электронных микроскопов оборудованных приставками для нагрева ограничивает применение оптической высокотемпературной микроскопии. Обзор ранних работ по исследованию плавления, фазовых привращений и других кинетических процессов в металлических сплавах дан в [160, 168, 177—180, 231]. За исключением чисто технических проблем нагрева образца, основным вопросом является адекватность процессов на полированной поверхности образца и в его объеме [129, 188].

1.4.3. Телевизионная камера

Телевизионная камера впервые была установлена на оптический микроскоп для демонстрационных целей, однако вскоре была приспособлена для количественного анализа изображений микроструктуры, что послужило началом быстрого развития количественной телевизионной микроскопии. Современные конструкции наиболее совершенных автоматических приборов для анализа изображений обсуждены в разделе 4.1.

1.4.4. Микрофотометрия и эллипсометрия

Микрофотометры впервые были использованы в металлографии 20 лет назад. В настоящее время производится несколько промышленных приборов, в которых используются фотоумножители для регистрации интенсивности отраженного света. Первыми применениями микрофотометрии были идентификация малых микроструктурных компонент, например неметаллических включений в сплавах, определения степени повреждения поверхности, ориентации фаз и их границ, анализ концентраций при автоматическом анализе изображений [177, 216]. Измерение оптических констант, например, для вычисления контраста в интерефеpенционных слоях, стало важнейшим применением фотометрии [6, 7, 42, 156].

Другой методикой, базирующейся на анализе отраженного луча, является эллипсометрия, см. например, работы [162, 273]. Здесь используется анализ сдвига фаз линейно поляризованного света для однозначного определения оптических констант. Применяется эллипсометрия в основном для исследования кинетики роста тонких (вплоть до атомных размеров) пленок.

1.4.5. Интерферометрия

Одной из наиболее распространенных методик для измерения высоты неровностей и других топографических характеристик поверхности с высоким разрешением (от 10 до 100 нм) является интерферометрия [147]. В двухлучевой интерферометрии используются те же оптические принципы, что и при получении интерференционного контраста. Система призм расположена таким образом, что вызывает интерференцию двух лучей, отраженных от наклонного участка поверхности. Линейные синусоидальные флуктуации яркости света, образующиеся при этом, воспринимаются человеческим глазом в виде серии чередующихся светлых и темных полос. На неровностях поверхности полосы разупорядочиваются или изгибаются. В методике многолучевой интерферометрии [266] ширина полос и расстояние между ними, соответствующее разнице высоты неровности в половину длины волны, может изменяться юстировкой соответствующих призм. На практике широко применяются интерферометры различных конструкций, см. например, [25, 147, 158, 180, 221]. Измеряя расстояние между интерференционными полосами или их изгиб, можно легко определить высоту рельефа на поверхности, при этом углы наклона микроучастков могут быть определены с высокой точностью. В металлографии интерферометрия широко применяется для изучения кинетики роста кристаллов [191], образования канавок травления на границах зерен [190], исследования тонких пленок и рельефа на поверхности [25].

1.4.6. Микротвердость

Для получения характеристик механических свойств микрообъемов материала используют измерение твердости при вдавливании индентора под небольшими нагрузками (5—500 мН). Для этого обычно используют оптический микроскоп, с приспособлением для вдавливания индентора, что позволяет получить изображение поверхности и измерить линейные размеры кратера после вдавливания. Детальное описание метода микротвердости приведено в работах [40, 64, 105, 182, 184, 251]. Прибор для измерения микротвердости часто используют для создания микродеформаций на отдельных участках образца, а также для маркировки поверхности при измерениях расстояний.

2. СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Одним из наиболее информативных приборов для микроструктурных исследований является сканирующий электронный микроскоп. По сравнению с оптическим микроскопом он обладает на порядок большим увеличением (до 10 000), на два порядка большей глубиной фокуса (от 1 мкм при увеличении 10 000 до 2 мм при десятикратном) и дает возможность более легко получать и интерпретировать изображение поверхности материала с сильно выраженным рельефом, таких например, как поверхности излома, глубокотравленные поверхности или пористые материалы.

2.1. ОСНОВЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В последнее время опубликован ряд монографий по физическим основам, методике исследования, конструкциям и применению сканирующей электронной микроскопии [111, 119, 122, 197, 230, 250, 264, 289]. Принцип действия сканирующего электронного микроскопа весьма прост: электроны, испускаемые нагретым вольфрамовым или LaB_6 катодом фокусируются магнитными линзами в пятно диаметром ~10 нм. Применение катодов с полевой эмиссией позволяет получить электронный луч еще меньшего диаметра. Используется ускоряющее напряжение от 1 до 50 кВ, величина тока пучка электронов на поверхности варьируется от 10^{-6} до 10^{-11} А. Электронный луч быстро сканирует по исследуемому участку поверхности и модулирует яркость второго электронного луча, синхронно с ним двигающегося по телеэкрану микроскопа.

Увеличение микроскопа регулируется изменением силы тока в обмотках электромагнитных линз, нормальный диапазон увеличений 10—50 000. Изображение выводится на высокоразрешающий экран электронно-лучевой трубки с разрешением на трубке 0,1 мм, что при увеличении 10 000 соответствует 10 нм на поверхности образца. Яркость каждой точки на телевизионном изображении определяется величиной сигнала с детектора электронов, который приблизительно равен 10^{-12} А и поэтому должен быть усилен с помощью электронного умножителя или обычного усилителя. Четкость изображения поверхности при больших увеличениях определяется уровнем шумов в электронных схемах.

Резкое улучшение качества изображения и разрешающей способности в промышленных сканирующих микроскопах за последние два десятилетия обусловлено совершенствованием всех компонент конструкции электронного сканирующего микроскопа. Созданы более чувствительные детекторы, катоды с лучшими характеристиками, повышено качество изготовления сканирующей системы и снижен уровень шумов в электронных схемах.

На рис. 6 приведена схема взаимодействия первичного электронного пучка с образцом. Различные типы излучения и эмитти-

рованных частиц могут быть зарегистрированы соответствующим детектором и использованы для изучения образца. В табл. 2 приведены характеристики различных типов изображений. Наиболее широко применяются изображения во вторичных электронах.

При работе сканирующего микроскопа в режиме регистрации вторичных электронов возможно получение топографического контраста с хорошим разрешением по поверхности и по глубине,

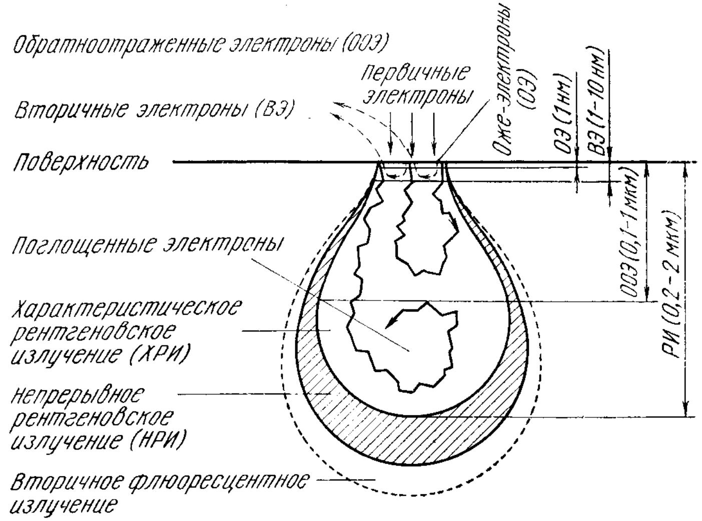


Рис. 6. Глубина выхода различных типов излучения и эмиттируемых частиц при взаимодействии электронного пучка с образцом

в некоторых случаях возможен ориентационный контраст и контраст от атомного номера.

Изображение в обратноотраженных электронах позволяет сформировать контраст за счет различия атомных номеров атомов в образце, при этом разрешение по поверхности и по глубине образца по сравнению с изображением во вторичных электронах хуже. На рис. 7, *а* приведено типичное изображение поверхности полированного металла во вторичных электронах, на рис. 7, *б—в* обратноотраженных. Оба изображения могут быть получены с помощью одного и того же детектора электронов, но работающего в разных режимах для регистрации вторичных и обратноотраженных электронов, имеющих разную энергию.

Обратноотраженные электроны образуются при рассеянии первичных электронов на большие (до 90°) углы в результате однократного упругого рассеяния или в результате многократного рассеяния на малые углы. При энергии первичного пучка от 10 до 20 кэВ примерно 50 % от общего числа образующихся вторичных и обратноотраженных электронов достигают поверхность

Таблица 2. **Физические эффекты при облучении пучком электронов, типы детекторов и сигналы, используемые в сканирующей электронной микроскопии при получении изображений и анализе состава металлических поверхностей**

Детектируемый сигнал	Тип детектора	Информация	Физические основы метода	Максимальное разрешение	Толщина анализируемого слоя	Замечания
Вторичные электроны	Сцинтиллятор с фотоумножителем	Топография поверхности, контраст в зависимости от атомного номера материала, ориентационный контраст	Интенсивность потока вторичных электронов зависит от наклона поверхности и слабо от атомного номера и ориентации кристалла	5—20 нм	1—2 нм	Фон, обусловленный образованием вторичных электронов обратноотраженными электронами, ухудшает разрешение и увеличивает толщину анализируемого слоя. Контраст в зависимости от материала может быть подавлен наложением инвертированного сигнала обратноотраженных электронов на сигнал вторичных
Обратноотраженные электроны	Твердотельный детектор или сцинтиллятор с фотоумножителем	Контраст атомного номера материала, топография, ориентация кристалла	Интенсивность потока обратноотраженных электронов зависит от атомного номера материала, чем больше атомный номер, тем больше обратноотраженных электронов	0,1—1 мкм	0,1—1 мкм в зависимости от энергии первичного пучка (ускоряющего напряжения)	Топографический контраст может быть подавлен с помощью кольцевого детектора. Высокое разрешение получают при использовании энергетического фильтра
Поглощенный ток	Внешний детектор не требуется	Обратный контраст по отношению к контрасту в обратноотраженных электронах	Поглощенный ток приблизительно равен разнице между током первичного пучка и током обратноотраженных электронов	0,1—1 мкм	0,1—1 мкм как и в случае обратноотраженных электронов	Обычное усиление дает высокий уровень шумов. Метод широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов
Рентгеновские лучи	Полупроводниковый детектор	Распределение элементов	Эмиссия характеристического рентгеновского спектра при электронном возбуждении	~ 1 мкм	>1 мкм	Возможно определение состава с помощью спектрометров, получение изображений поверхности образца в характеристическом излучении определенного элемента
Катодолюминисценция	Фотоумножитель с зеркалом	Детектирование неметаллических и полупроводящих фаз	Эмиссия фотонов при электронной бомбардировке	0,5—10 мкм		В редких случаях может быть применена для исследования металлов

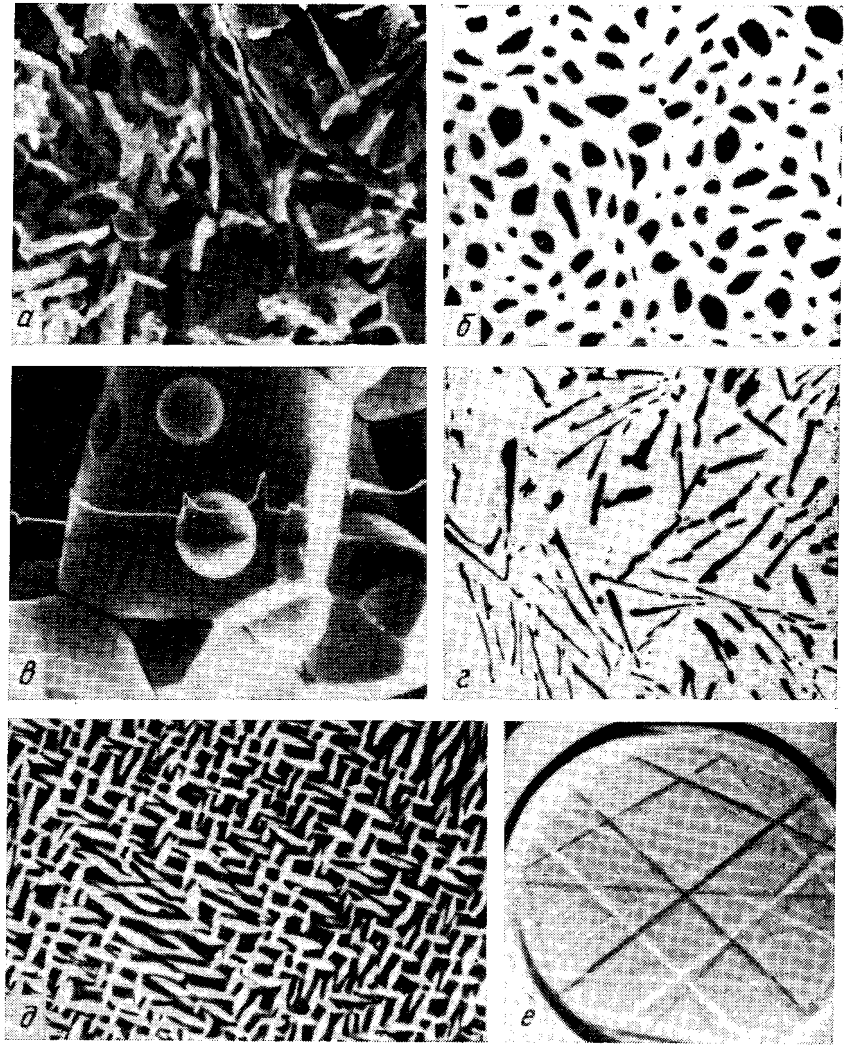


Рис. 7. Типичные изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе (размер изменен при печати):

а — топографический контраст во вторичных электронах, Al — 12 % (по массе) Si (алюминиевая матрица протравлена) [204], ×300; *б* — контраст за счет атомного номера материала в обратноотраженных электронах, медная матрица с волокнами никеля [187], ×1080; *в* — топографический контраст во вторичных электронах, керамика оксид алюминия — 10 % (по массе) оксида циркония, термическое травление. Черная линия — линия осаждения загрязнений при сканировании вдоль линии; профиль модуляции дан в виде световой линии [11], ×3600; *г* — изображение во вторичных электронах с контрастом за счет рельефа поверхности. Шероховатая грубая поверхность алюминиевой матрицы выглядит более светлой, по сравнению с узкими полированными

образца и покидают ее. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка уменьшается, то образуется меньше обратнорассеянных электронов и потери их энергии больше. В материале с большим атомным номером, большее число электронов упруго отражается на атомах и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Таким образом, количество, распределение по энергиям и глубина выхода обратноотраженных электронов прямо связаны с атомным номером материала (рис. 8, см. также 2.3.2).

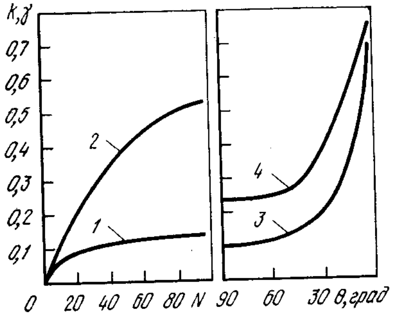


Рис. 8. Зависимость коэффициентов обратного рассеяния *k* и выхода вторичных электронов γ от атомного номера материала *N* в точке падения электронного пучка (электронный пучок направлен по нормали к поверхности, 30 кВ) и от угла наклона поверхности θ по отношению к первичному пучку электронов (схема согласно [112]):

1 — вторичные электроны; *2* — обратноотраженные электроны; *3* — вторичные электроны (расчет); *4* — обратноотраженные электроны [сплав Fe — 3 % (по массе) Si]

Вторичные электроны имеют меньшую энергию по сравнению с обратноотраженными и образуются при взаимодействии первичного пучка со слабо связанными электронами оболочек атомов. Распределение вторичных электронов по энергиям зависит от энергии первичного пучка электронов, числа электронов во внешней оболочке атома, радиуса атома и наиболее сильно от величины потенциального барьера на поверхности материала. Максимум распределения вторичных электронов соответствует энергии на порядок меньшей, чем энергия первичного пучка. Вероятность вылета низкоэнергетического вторичного электрона экспоненциально уменьшается с глубиной генерации. Более половины вторичных электронов эмиттируется с глубины ~0,5 нм. Очевидно, что обратноотраженные электроны имеют достаточную энергию для выбивания электронов из оболочек атомов и тем самым увеличивают шумовую составляющую в спектре вторичных электронов и уменьшают пространственное разрешение.

Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента (для золота выход вторичных электронов только в 2 раза больше, чем для углерода, см. рис. 8). Основным параметром, определяющим выход вторичных электро-

---

кремниевыми пластинами; сплав Al — 12 % (по массе) Si, ×600; *д* — изображение с высоким разрешением в обратноотраженных электронах; материал — оксид циркония. Пластины мартенситного превращения расположены нормально к поверхности, ×9000; *е* — картина каналирования электронов в объеме микрокристаллов (зерен) вольфрама; W — 10 % (по массе) Ni [258]

нов, является угол падения первичного пучка на поверхность. При наклонном падении первичного пучка на поверхность, вся возбуждаемая электронным лучом область (см. рис. 6) будет отклонена от нормали и выход вторичных электронов в связи с этим возрастет. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов (рис. 8). Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности (см. рис. 2.3.1).

Ряд методик обработки сигнала вторичных электронов используется для извлечения дополнительной информации или повышения качества изображения, например: методика подавления уровня шумов, состоящая в дифференцированном усилении сигнала, что дает усиление контраста на телевизионном изображении или на фотоснимке; методика нелинейного усиления, когда усилие контраста производится в определенном диапазоне интенсивностей сигнала на телевизионной трубке, что позволяет наблюдать детали на относительно темных участках изображения. В методе γ-модуляции на телевизионной электронно-лучевой трубке луч отклоняется в вертикальном направлении пропорционально сигналу с детектора (см. рис. 7, *в*), что улучшает восприятие незначительных изменений в контрасте на фоне больших. Если используется какая-либо из описанных методик обработки сигнала, то необходимо более тщательно подходить к интерпретации изображений. Некоторые практические вопросы применения растровой электронной микроскопии в материаловедческих лабораториях обсуждены в обзоре [126].

2.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Наибольшим преимуществом сканирующей электронной микроскопии является минимальная обработка образцов при подготовке их к исследованиям. Практика подготовки образцов для сканирующей электронной микроскопии обсуждена в [125, 194]. Металлографические шлифы или поверхности излома металлических материалов могут исследоваться без всякой подготовки образцов. Непроводящие материалы должны быть покрыты тонким проводящим слоем толщиной 10—100 нм для устранения зарядки образца. Обычно для этих целей используют углерод, золото и другие металлы, наносимые распылением или испарением в высоком вакууме. Окисление поверхности кислородом воздуха при длительном хранении или при высокотемпературной обработке может быть устранено электрохимической обработкой [298] или водородным восстановлением [169].

Поперечные сечения для исследования в растровом электронном микроскопе приготавливаются так же, как и в оптической микроскопии, однако следует более тщательно очищать поверхность от остатков полирующей жидкости или травящего раствора,

так как они могут вызвать загрязнение поверхности при исследовании образца в условиях вакуума. Органические смолы и любые другие углеродсодержащие вещества, например, смазки, также удаляют с поверхности для предотвращения ее загрязнения углеродом и продуктами разложения углеводородов.

Микроструктура многофазных сплавов может быть выявлена глубоким травлением (см. например, [100, 139, 169, 172, 204]). На рис. 7, *а* показан сплав алюминий—кремний с глубоким травлением алюминиевой матрицы. Октаэдрическая форма первичных кристаллов кремния и сложное расположение кремниевых пластинок в эвтектической структуре не выявляется на нетравленной полированной поверхности.

Травление поверхности не производится при формировании изображения обратноотраженными электронами и контраст при этом возникает за счет различия атомных номеров элементов в разных точках поверхности. Фаза, в состав которой входят тяжелые элементы с большими атомными номерами, на изображении в обратноотраженных электронах выглядит более светлой по сравнению с участками или фазами, содержащими более легкие элементы. Механическая полировка образца, содержащего твердые и мягкие фазы, часто приводит к появлению нежелательного в этом случае топографического контраста из-за их разной полируемости. В некоторых случаях [12], при отсутствии загрязнений на поверхности, различная полируемость позволяет получить хороший контраст во вторичных электронах (рис. 7, *г*).

Слабо проявляющиеся изображения, например изображения магнитных доменов или картины каналирования электронов, вообще невозможно получить при наличии на поверхности деформированного слоя или неровностей. Поэтому исследование микроструктуры этими методами требует приготовления гладких и свободных от деформации поверхностей.

2.3. ВИДЫ КОНТРАСТА

2.3.1. Топографический контраст

Наиболее ярко выраженный контраст возникает из-за зависимости интенсивности вторичных электронов, коэффициента обратного рассеяния и эффективности детектора от угла падения первичного пучка электронов на поверхность (см. 2.1) или положения детектора относительно поверхности. Возникающее при этом изображение аналогично оптическому изображению этого же участка поверхности, когда источник света как бы находится на месте детектора электронов, а наблюдатель — по направлению первичного пучка электронов [193, 230]. Стереоскопический эффект усиливается затенением участков, скрытых от детектора, и резким увеличением яркости граней, обращенных к нему, хотя этот же эффект затрудняет исследование глубоких пор и трещин из-за их затенения.

Высокое пространственное разрешение как по поверхности, так и в глубину, получаемую во вторичных электронах, возбужденных первичным пучком, резко ухудшается из-за появления вторичных электронов выбитых обратноотраженными электронами. Из-за этого топографический контраст может быть затенен контрастом из-за различия атомных номеров и, если не приняты специальные меры, разрешение в этом случае резко падает. Известно несколько методов подавления этого эффекта [28], наилучшим, по-видимому, является наложением на сигнал вторичных электронов инвертированного сигнала обратноотраженных электронов, что существенно уменьшает вклад в изображение вторичных электронов, возбужденных обратнорассеянными [220, 274].

2.3.2. Контраст из-за различия атомных номеров

Как обсуждалось в разделе 2.1, выход обратноотраженных электронов так же, как вторичных, является функцией атомного номера элемента (см. рис. 8). Контраст в обратноотраженных электронах полезен при качественном анализе фаз и для количественной оценки геометрии микроструктуры при стереомикроскопических исследованиях (см. 4).

На контраст из-за различия атомных номеров элементов влияет топография поверхности (рис. 8) и поэтому для вторичных электронов контрастное изображение материалов с разными атомными номерами может быть получено только на идеально плоской поверхности. Для обратноотраженных электронов топографический контраст может быть значительно уменьшен, даже для поверхностей со значительным рельефом, применением кольцевого детектора. Тем не менее для анализа в обратноотраженных электронах сложных образцов с фазами, близкими по составу, или состоящими из элементов с близкими атомными номерами желательно иметь идеально ровную поверхность. В этом случае для получения контраста фаз с небольшим атомным номером, для которых этот тип контраста наиболее ярко выражен, достаточно различия в среднем атомном номере на единицу (рис. 8). На рис. 7,*б* приведено изображение в обратноотраженных электронах с сильным контрастом.

Ограничением при решении многих вопросов физического материаловедения является низкое разрешение в обратноотраженных электронах из-за большой глубины выхода анализируемых электронов (см. рис. 6). При исследовании высокодисперсных систем с малыми размерами фаз, плохое разрешение по глубине приводит к размытию границ между фазами и к анализу не только самой поверхности образца, но и приповерхностных слоев. При этом хорошее пространственное разрешение может быть получено только в том случае, когда граница между фазами расположена по нормали к поверхности (рис. 7, *д*).

Уменьшение энергии первичного пучка снижает эти эффекты. В табл. 3 приведена зависимость глубины выхода электронов от

Таблица 3. Глубина выхода вторичных и обратноотраженных электронов для некоторых элементов в зависимости от ускоряющего напряжения первичного пучка электронов [230, 250]

Элемент	Атомный номер	Плотность, г/см^3	Глубина выхода, нм					
			Обратноотраженные электроны при напряжении, кэВ					Вторичные электроны
			5	10	20	30	50	
C	6	0,0	330	970	2800	5300	11 600	10
Al	13	2,7	120	360	1050	1950	4 290	1,2
Cu	29	8,9	40	110	320	590	1 300	0,5
Ag	47	10,5	30	90	270	500	1 100	1,0
Au	79	19,3	20	50	150	270	600	1,8

ускоряющего напряжения. При исследовании поверхностей металлов даже при низких напряжениях глубина выхода электронов по крайней мере на порядок больше для обратноотраженных электронов по сравнению с вторичными. Контраст из-за различия атомных номеров уменьшается при понижении ускоряющего напряжения и применении специальных методик его подавления.

2.3.3. Картины каналирования электронов, псевдо-Кикучи линии, рентгенограммы Косселя

Картина каналирования электронов возникает из-за зависимости глубины проникновения электронов первичного пучка от плотности упаковки атомов вдоль определенного кристаллографического направления. Если электроны двигаются между рядами атомов, то вероятность их взаимодействия с атомами мала и они проникают глубже. Незначительные отклонения первичного пучка от этого направления вызывают дифракцию электронов на рядах атомов. Таким образом, при вращении первичного пучка электронов вокруг определенной точки образца, можно получить дифракцию от небольшого (<10 мкм) участка. Картина чередования светлых и темных полос, образующаяся при такой дифракции, подобна картине линий Кикучи, наблюдаемой в просвечивающей электронной микроскопии, и ее поэтому часто называют картиной псевдо-Кикучи линий.

Информация об ориентации и совершенстве кристалла, разориентации границ зерен и двойников может быть получена с небольшого участка поверхности с разрешением по глубине ~50 нм. Пример псевдо-Кикучи изображения дан на рис. 7, *е*.

Механизм формирования контраста при каналировании электронов рассмотрен в работах [172, 195, 207], где также показана эффективность применения этого метода в материаловедении. Так, при исследовании поверхностей излома изгибные контуры наблю-

дались с помощью контраста каналирования электронов [58]. Изучение ориентационных соотношений двойников и локальных текстур является примером применения каналирования электронов.

Другой эффективной методикой, часто используемой в просвечивающей электронной микроскопии и локальном рентгеновском анализе, являются дифракционные картины Косселя (рентгенограммы Косселя), названные так в честь первооткрывателя этого эффекта, и позволяющие определять структуру малых, порядка нескольких кубических микрометров, областей. Линии Косселя возникают из-за дифракции рентгеновского излучения, возбужденного первичным электронным лучом, в микрообъеме образца, на окружающих его плоскостях кристаллической решетки. Картина дифракции регистрируется на рентгеновской пленке в виде системы отчетливых линий, анализ интенсивности и расположения которых позволяет получить информацию об ориентации, параметрах и деформации решетки [36, 65]. Интересные результаты, полученные при изучении ориентационных соотношений новых зерен, образующихся при рекристаллизации алюминия, при использовании методики съемки рентгенограмм Косселя на просвет в модифицированном рентгеновском микроанализаторе, приведены в работе [67].

2.3.4. Магнитный контраст

Магнитное поле ферромагнитных кристаллов влияет на взаимодействие первичного пучка с материалом или на эмиттируемые при этом взаимодействии частицы и излучение. Первый тип магнитного контраста основан на отклонении направленного пучка электронов рассеивающим полем и может быть значительным для материалов с сильным магнитным полем, таких как кобальт. Разрешение, при котором видны границы магнитных доменов, составляет в этом случае несколько микрометров.

Второй тип магнитного контраста возникает из-за отклонения первичного пучка силой Лорентца магнитного поля внутри кристалла. Магнитные домены в этом случае видны в виде областей с различной яркостью из-за изменения коэффициентов обратного рассеяния. Для этого типа контраста характерна резкая зависимость от наклона поверхности. Контраст может быть усилен путем фильтрации обратноотраженных электронов в зависимости от энергии. Изображение при этом формируется обратноотраженными электронами, имеющими высокую энергию и разрешение достигает 100 нм. Более подробно метод и применение магнитного контраста рассмотрены в работах [74, 105, 230].

2.3.5. Потенциальный контраст и контраст в наведенном токе

Вторичные электроны чувствительны к потенциалу поверхности и к градиентам электрического поля. Отрицательное смещение в несколько вольт усиливает эмиссию электронов с поверх-

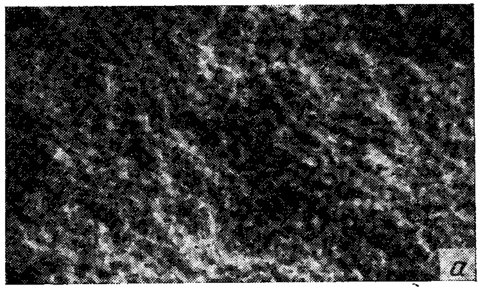
ности, положительный заряд на поверхности уменьшает эмиссию. Контраст в наведенном токе зависит от количества пар электрон—дырка, созданных первичным лучом, и может дать информацию о диффузионной длине и времени жизни неосновных носителей в полупроводнике.

2.4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИСТАВКИ К СКАНИРУЮЩИМ МИКРОСКОПАМ

Большие объемы камер для образцов, исследуемых в электронных микроскопах, позволяют монтировать в них различные приспособления для проведения экспериментов в камере микроскопа, что дает в ряде случаев дополнительную информацию о кинетике процессов.

2.4.1. Стереомикроскопия

Закрепление образцов в столиках с наклоном или в гониометрических столиках позволяет получать с помощью сканирующего электронного микроскопа трехмерные изображения грубых поверхностей, аналогично съемке образца в оптическом микроскопе в красном и зеленом свете или в двух световых лучах, различающихся поляризацией. Угол наклона образца и увеличение выбирают в зависимости от величины неровностей поверхности. Количественные методы обработки результатов при стереоскопиче-



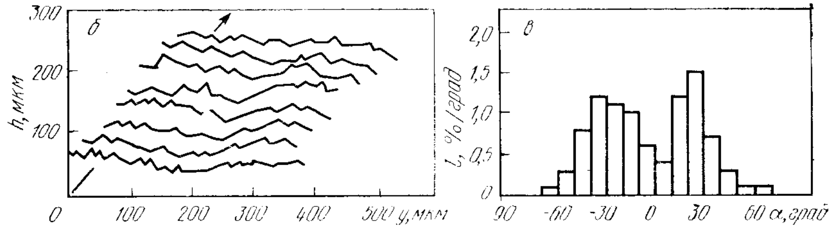


Рис. 9. Анализ поверхности разлома методами стереомикроскопии:
а — микрофотография поверхности в электронном сканирующем микроскопе; *б* — распределение высот неровностей h вдоль нормали к трещине (стрелкой показано направление трещины, расстояние между профилями 15 мкм); *в* — зависимость длины линии профиля l от угла наклона микроучастков на поверхности α для профилей, перпендикулярных направлению распространения трещины [13]

ской съемке — определение координат точек, профилей высот и распределения высот на поверхности приведены в работах [3, 10, 14, 29, 32]. На основании этого анализа может быть определено распределение углов наклона микроэлементов поверхности для поверхностей излома и других поверхностей со значительным рельефом. На рис. 9 показана двумерная карта профилей на поверхности излома керамики и распределение углов наклона микроучастков.

2.4.2. Приставки для деформации, нагрева и охлаждения образцов

Большая глубина фокуса, возможность быстрого изменения увеличения в электронных сканирующих микроскопах в сочетании с приставками для нагрева, охлаждения, механического нагружения образца позволяют исследовать кинетику процессов в образце под воздействием механических напряжений, магнитного или электрического полей, химических реагентов, нагрева или охлаждения. Множество явлений в физической металлургии были исследованы с помощью электронного сканирующего микроскопа; например, деформация сверхпластичной эвтектики в системе свинец—олово или влияние напряжений и магнитного поля на конфигурацию магнитных доменов в сплаве железо—кремний [195], твердофазное и жидкофазное спекание [103, 146]. Видеозапись изображений является идеальным методом регистрации изменений в образце, при этом специальные приспособления позволяют записывать быстропротекающие процессы, такие как растрескивание или мартенситное превращение, с лучшим разрешением, чем в оптической микроскопии.

3. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОСКОПИИ И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ

Кроме широко используемых в практике материаловедения методов оптической, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, для исследования микроструктуры применяются и более сложные, редкие методики формирования изображения. Некоторые из них, например фотоэмиссионная и полевая микроскопия, представляют несомненный интерес для материаловедческих исследований поверхности, в то время как другие или находятся на стадии разработки, или применяются в основном в биологии, минералогии.

Приборы, позволяющие анализировать химическую природу или электронное состояние поверхностных атомов, наибольшее развитие получили в последние годы. При этом используются все виды воздействия на поверхность — фотоны, электроны, ионы. В табл. 4 приведены основные методы исследования поверхности, классифицированные по виду воздействия на поверхность и по типу эмиттируемых частиц. Информация при этом собирается

Таблица 4. Классификация методов исследования поверхности по видам воздействия и эмиттированным частицам [37, 130, 253, 285]

Эмиттируемые частицы	Виды воздействия на поверхность			
	фотоны	электроны	ионы	электрическое поле
Фотоны	Оптическая микроскопия (см. разд. 1)	Локальный рентгеноспектральный анализ (см. 3.5.1) Катодолюминисценция (см. 3.5.2)	Рентгеновская эмиссия при ионном возбуждении Поверхностный анализ нейтральными ионами	
	Флюоресцентная микроскопия (см. 3.3.2)	Акустическая микроскопия (см. 3.1)	Оптическая спектроскопия в тлеющем разряде	
	Лазерная термическая микроскопия (см. 3.1) Лазерная оптическая эмиссионная спектроскопия (см. гл. 4) Рентгеновская, флюоресцентная спектроскопия (см. 3.3.2) Рентгеновская топография (см. 3.3.1) Высокоразрешающая рентгеновская спектроскопия края поглощения Инфракрасная абсорбционная спектроскопия	Спектроскопия поверхностного потенциала		
Электроны	Фотоэмиссионная микроскопия (см. 3.4.1)	Сканирующая электронная микроскопия (см. разд. 2)	Электронная эмиссия при ионном возбуждении	Полевая электронная микроскопия (см. 3.2.1)
	Фотоэлектронная спектроскопия (3.4.2)	Оже-электронная спектроскопия (см. 3.6.1) Сканирующая Оже-электронная микроскопия (см. 3.6.1)	Ион-нейтрализационная спектроскопия Оже-спектроскопия с ионным возбуждением	
	Оже-спектроскопия при рентгеновском возбуждении	Дифракция электронов низких энергий (см. 3.6.2) Дифракция электронов высоких энергий (см. 3.6.2)		

Эмиттируемые частицы	Виды воздействия на поверхность			
	фотоны	электроны	ионы	электрическое поле
Ионы	Лазерный ионный микроанализ	Электронно-стимулированная ионная десорбция	Спектроскопия рассеяния ионов Резерфордовское обратное рассеяние Спектроскопия вторичных ионов (см. 3.7.2)	Полевая ионная микроскопия (см. 3.2.2) Полевая—десорбционная микроскопия (см. 3.2.2) Атомный зонд (см. 3.2.2)

из тонкого приповерхностного слоя и, как правило, не совпадает с результатами объемного химического анализа.

При достаточно хорошем пространственном разрешении может быть сформировано изображение поверхности в том или ином виде эмиттируемых частиц.

Полное описание всех существующих методик анализа поверхности не может быть дано в этой книге, но краткий обзор методов, использующихся в той или иной степени для анализа поверхности металлов, будет приведен в этой части главы. Более полная информация о методах определения химического состава поверхности приведена в монографиях [37, 56, 130, 131, 140, 145, 173].

3.1. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ АКУСТИЧЕСКИМИ И ТЕПЛОВЫМИ ВОЛНАМИ

Акустический микроскоп сравнительно новый инструмент для исследований [4, 157, 164, 227]. Акустические волны создаются пьезоэлектрическим кристаллом, прикрепленным к образцу, и отражаясь обратно от поверхности образца, преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал формирует изображение на экране катодно-лучевой трубки.

В акустическом микроскопе возможно получение стереоскопических изображений с «косым освещением» поверхности. Так как длина акустической волны (520 нм при 3000 МГц) приблизительно соответствует длине волны видимого света, то разрешение акустического микроскопа близко к разрешению оптического, но получаемая при этом информация об объекте весьма отлична от доступной в оптическом и электронном микроскопах, например, возможно наблюдение подповерхностных дефектов, таких как границы зерен и т. д. В работе [292] описана конструкция сканирующего

акустического микроскопа, применение которого в физическом материаловедении будет описано ниже.

Макро- и микроскопическая картины поверхности и приповерхностных слоев могут быть получены из-за зависимости фотоакустического эффекта от локальных изменений температурно-зависимых свойств материала (плотность, удельная теплоемкость, проводимость). Эта новая методика, описанная в работе [240], позволяет исследовать изменения в кристаллической решетке, из-за присутствия $<0,1$ % инородных атомов, вакансий, вариаций химического состава или механических дефектов.

В термической волновой микроскопии, электронный или лазерный луч фокусируется на поверхность образца и сканирует по ней. Периодический нагрев поверхности в точке падения пучка создается модулированием интенсивности пучка с частотой от 10 кГц до 10 МГц. Отраженные и рассеянные термические волны детектируются путем локального измерения температуры поверхности с помощью газового микрофона в сканирующей фотоакустической микроскопии или измерением отклонения лазерного луча при прохождении через жидкую или газовую фазу, соприкасающуюся с нагретой поверхностью, или из анализа инфракрасного излучения с поверхности образца. Пространственное разрешение определяется размером пятна падающего светового луча, длиной термической волны, коэффициентом теплопроводности среды и для металлов составляет несколько микрометров при высокой частоте модуляции (1 МГц) и несколько миллиметров при 100 Гц. Для веществ, плохо проводящих тепло, разрешение на порядок выше.

Так как глубина проникновения звуковых волн пропорциональна их длине, то при малых частотах можно исследовать объем материала с регистрацией термоакустических волн ультразвуковым датчиком, прикрепленным к образцу. Эта методика, называемая термоакустическим анализом, позволяет получать трехмерную информацию при изменении частоты волны. Обычно приставки для наблюдения изображений в термоакустических волнах устанавливаются на электронных сканирующих микроскопах, для возбуждения волн используется электронный луч.

Наиболее широко термоволновой микроскоп и термоакустический анализ применяются в микроэлектронике, где наиболее важно исследовать дефекты в приповерхностном слое толщиной до 10 мкм [240]. Однако большая чувствительность термоакустических волн к изменениям в кристаллической структуре по сравнению со светом или рентгеновским излучением и лучшее пространственное разрешение по сравнению со звуковыми волнами и рентгеновскими лучами обеспечивает большие потенциальные возможности при анализе фаз и границ зерен в сплавах или композитах без их специальной обработки для усиления контраста или при исследовании динамики процессов непосредственно в микроскопе.

3.2. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ЭМИССИИ

Создание электрического поля большой напряженности вблизи поверхности нагретого металла приводит к интенсивной эмиссии с поверхности электронов и ионов. Это явление легло в основу конструкции полевого электронного и ионного микроскопов.

3.2.1. Полевая электронная микроскопия

Полевой электронный микроскоп является сложным, серийно не выпускаемым, лабораторным прибором. Электроны эмиттируются с нагретого в высоком вакууме монокристаллического тонкого заостренного образца, ускоряются электрическим полем и создают изображение на флюоресцентном экране. Интенсивность эмиттированных электронов (ток эмиттированных электронов) зависит от напряженности электрического поля и работы выхода электрона в данной точке. Метод позволяет исследовать структуру кристаллической решетки и локальную геометрию размещения атомов с высоким разрешением в несколько нанометров [72, 185]. Может быть определена кристаллографическая структура как бездефектной поверхности, так и границы зерна, если изготовлен образец с границей зерна, расположенной на острие; возможно изучение динамики изменения геометрии острия и аллотропических превращений при нагреве. Измерение энергетического распределения эмиттированных электронов позволяет определить электронную структуру материала [72]. Адсорбция газов из вакуума или испарение с поверхности образца резко меняет изображение поверхности, что используется для изучения мест преимущественной адсорбции, миграции адсорбированных атомов вдоль границ зерен.

3.2.2. Полевая ионная эмиссия, полевой ионный микроскоп, атомный зонд

По сравнению с полевым электронным микроскопом более высокое разрешение, приближающееся к размерам атомов (~0,15 нм), достигается в полевых ионных микроскопах [72, 138, 186, 277]. Метод основан на ионизации атомов инертного газа, обычно гелия, на нагретой поверхности металлического острия. Ионы ускоряются электрическим полем большой напряженности и, попадая в преобразователь, вызывают интенсивный поток эмиттированных вторичных электронов, которые регистрируются флюоресцентным экраном. Таким образом может быть получено изображение поверхности острия с очень высоким разрешением, позволяющим наблюдать отдельные атомы и их окружение (рис. 10). Ступеньки на поверхности ионизируют газ сильнее, поэтому на изображении эти ступеньки выглядят как светлые участки. Метод позволяет наблюдать дефекты решетки, пересекающие поверхность острия, такие как дислокации, дефекты упаковки, границы зерен и антифазные границы в упорядочен-

ных структурах. Возможно наблюдение вакансий и внедренных атомов и изучение их миграции съемкой изображений поверхности через определенные интервалы. При интерпретации изображения следует учитывать, что сильное электрическое поле может смещать атомы из их равновесных положений и разупорядочивать поверхностный слой образца.

Если полевой ионный микроскоп объединен с время-пролетным масс-спектрометром, то с его помощью может быть определена химическая природа атомов вырываемых с острия сильным электрическим полем. Атомы при этом проходят сквозь отверстие в экране и попадают во время-пролетный спектрометр. Путем установки соответствующих участков острия относительно отверстия диафрагмы можно наблюдать отдельные атомы (атомный зонд). Тот же самый физический принцип позволяет определять химический состав на всей поверхности острия в полевом десорбционном микроскопе. Изображение формируется десорбированными атомами при активации регистрирующего экрана импульсами напряжения. Послойный анализ может быть реализован в этом методе полевым испарением.

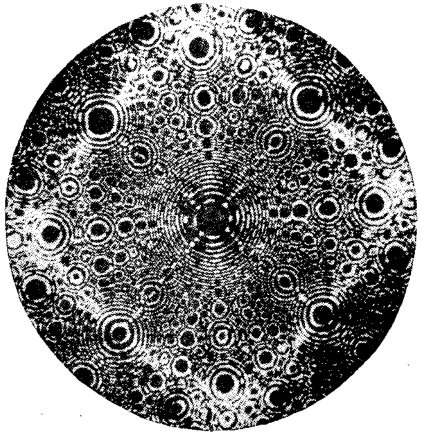


Рис. 10. Микрофотография в полевом ионном микроскопе нагретой поверхности острия монокристалла платины, ориентации (100), с фасетками на плоскостях с малыми индексами (уменьшена в размере при печати) [66]. $\times 27{,}5 \cdot 10^6$

Используя эту методику, авторы [278] проанализировали морфологию, структуру и состав специальных сплавов. Кроме того, все возможные в полевой электронной микроскопии (см. 3.1.1) исследования in situ радиационных повреждений, адсорбции и десорбции, процессов зарождения могут быть проведены также с помощью полевого ионного микроскопа и атомного зонда [72, 276, 277]. Однако ни один из этих методов не применим для рутинного анализа поверхности из-за большой сложности приготовления тонкого острия из исследуемого материала, и, кроме того, получение статистически достоверных данных требует приготовления значительного количества образцов из-за малости анализируемого этими методами объема материала (10^{-21} $м^3$).

3.3. ФОТОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Как указано в табл. 4, падение фотонов высоких энергий на поверхность вызывает эмиссию различных частиц и фотонов. В этом разделе будут обсуждаться две методики получения изоб-

ражения поверхности при облучении ее фотонами. Дифракция рентгеновского излучения, широко применяемая для исследования металлов, будет рассмотрена в главе 4.

3.3.1. Рентгеновская микроскопия и рентгеновская топография

Первый микроскоп, использующий мягкое рентгеновское излучение, был описан в 1960 г. в работе [53], но тогда не привлек внимания к себе из-за быстрого развития электронной микроскопии. Недавно, используя синхротронное излучение, был создан высокоразрешающий сканирующий рентгеновский микроскоп, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методиками (например, высокий контраст) в исследовании материалов [4, 70, 91].

Для исследования дефектов поверхности монокристаллов используют методы рентгеновской топографии [128, 259]. Глубина проникновения рентгеновского излучения в этом случае $\sim$5 мкм, пространственное разрешение 1 мкм. Метод применим для исследования совершенных монокристаллов с плотностью дефектов $<10^5$ см$^{-2}$ и из-за высокой селективности по отношению к различным типам дефектов и их расположению широко применяется для контроля качества монокристаллов в полупроводниковой промышленности. Он позволяет определить наличие и расположение границ зерен, дефектов упаковки, магнитных доменов, дислокаций в монокристаллах. Изображение формируется брэгговским отражением рентгеновского излучения, интенсивность которого изменяется в этом случае с изменением ориентации, параметра решетки или структурного фактора.

Классическим примером применения рентгеновской топографии является исследование магнитной структуры непрозрачных ферромагнитных кристаллов [31]. К сожалению, невозможно получить увеличенное изображение кристалла в рентгеновском излучении из-за отсутствия линз для такой длины волны, поэтому применяют высокоразрешающую рентгеновскую пленку и увеличивают изображение при фотопечати. Время экспозиции образца в методе рентгеновской топографии варьируется от 10 мин до 2 ч при мощности рентгеновского источника 1 кВт. Сравнительно недавно стали развиваться методы численной обработки изображения, которые позволяют улучшить разрешение и уменьшить время экспозиции. С помощью численной обработки изображения методом рентгеновской топографии на просвет исследовалась динамика движения дислокаций в кремнии под воздействием напряжений [48].

3.3.2. Флюоресцентная микроскопия и спектроскопия

Если флюоресцирующее вещество облучать рентгеновскими фотонами или светом с малой длиной волны, ультрафиолетом, то часть энергии переизлучается в виде света с бóльшей длиной волны

зависящей от вида флюоресцирующего вещества. Этот эффект называется флюоресценцией и широко используется в минералогии для идентификации фаз и в биологии [5, 241]. Среди металлов, как правило, не встречаются флюоресцирующие вещества, поэтому этот метод редко применяется для их исследования, за исключением идентификации малых количеств неметаллических фаз, интенсивно флюоресцирующих.

Для анализа химического состава в материаловедении широко применяется рентгеновская флюоресценция [23, 99]. Образец в этом случае освещается мощным рентгеновским расфокусированным пучком с широким спектром длин волн в пучке для возбуждения рентгеновского флюоресцентного излучения у элементов с атомными номерами от 9 до 92. Метод дает возможность определить средний состав большого участка поверхности площадью $\sim$10 см^2, толщиной до 100 мкм. Могут быть определены концентрации элементов от 0,0001 до 100 % с относительной ошибкой $\sim$0,2 %.

3.4. ЭМИССИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ

Для получения изображений поверхности с высоким разрешением и для анализа химического состава поверхности и тонких пленок используются электроны, эмиттированные при падении пучка фотонов на поверхность.

3.4.1. Фотоэлектронная эмиссионная микроскопия

Микроскопы, использующие эмиссию электронов при воздействии ультрафиолетового излучения на поверхность, выпускаются промышленностью с конца шестидесятых годов [249, 284].

В таких ультрафиолетовых фотоэлектронных микроскопах высокоинтенсивный ультрафиолетовый луч фокусируется при помощи кварцевых линз и зеркал на поверхность образца площадью $\sim$0,2 мм^2 с плотностью энергии в пучке в несколько ватт на 1 см^2, что вызывает эмиссию фотоэлектронов. Между образцом и анодом, имеющим отверстие для прохождения электронов, формирующих изображение, приложено высокое напряжение. Электроны, прошедшие сквозь диафрагму анода при помощи системы электромагнитных линз, аналогичной системе многолинзового электронного микроскопа, формируют увеличенное изображение на флюоресцентном экране или фотографической пленке. Нагрев образца до температур начала термоионной эмиссии позволяет исследовать in situ высокотемпературные процессы. В противоположность электронному сканирующему микроскопу, световой луч не может быть сфокусирован до размеров электронного пучка, что является недостатком ультрафиолетового микроскопа, однако время получения изображения в ультрафиолетовом фотоэлектронном микроскопе существенно меньше и составляет десятые или сотые доли секунды в зависимости от материала образца и увели-

чения. Поверхность образца перед исследованием очищается ионной бомбардировкой, но несмотря на очистку и высокий вакуум в камере микроскопа, составляющий $\sim 10^{-8}$ Па, загрязнение поверхности остается серьезной проблемой в фотоэлектронной микроскопии.

Распределение интенсивности эмиттированных фотоэлектронов определяется изменением эмиссионной способности в зависимости от материала и его ориентации, наклона микроучастков поверхности по отношению к оптической оси микроскопа (рельеф или топографический контраст), флуктуаций магнитного поля вблизи граней и острых выступов на поверхности. Топографический контраст в фотоэлектронном микроскопе более резко выражен по сравнению со сканирующим электронным, но нет стереоскопич ности изображения, так как поверхность образца всегда нормальна по отношению к световому пучку и не может быть наклонена. Контраст, обусловленный типом материала, отчетливо наблюдается на непротравленной поверхности, если фазы имеют заметно отличающуюся работу выхода электронов. Ориентационный контраст выражен только при исследовании металлов с кубической решеткой; металлы и сплавы, имеющие другие типы решетки, оксиды, карбиды не дают ориентационного контраста. Таким образом, в большинстве случаев, контраст, обусловленный типом материала, и ориентационный контраст могут быть легко разделены.

Единственным существенным недостатком промышленного фотоэлектронного эмиссионного микроскопа «Метиоскоп» является высокая цена, существенно ограничивающая его широкое распространение. Применение этого микроскопа в материаловедении дало возможность получить ряд интересных результатов в различных областях знания [249, 284]. Благодаря очень малой толщине исследуемого слоя, ~ 10 нм, высокому пространственному разрешению (10 нм), хорошей идентификации фаз и возможности нагрева образца в колонне, фотоэлектронный микроскоп является весьма привлекательным прибором для качественных исследований кинетики изменения геометрии микроструктуры [57, 176, 284]. Пример использования фотоэлектронного эмиссионного микроскопа для исследования миграции и аннигиляции границ зерен при диффузионной сварке стали под нагрузкой при температурах до 1000 °С приведен в работе [260].

3.4.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Кинетическая энергия фотоэлектронов, покидающих поверхность, может быть определена с помощью электронного спектрометра. Из энергетического спектра определяют энергию связи электронов в атомах на поверхности и, следовательно, химический состав поверхности. Эту методику называют ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа, более точно — РФС— рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (см. также гл. 5, 3.2) и УФС — ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, по виду фотонов, вызывающих электронную эмиссию. Обзор данных по этим методикам приведен в работах [20, 38, 47, 130].

Толщина исследуемого этими методами слоя равна нескольким нанометрам. Химический сдвиг фотоэлектронных линий позволяет определить валентное состояние атомов. Ультрафиолетовый свет имеет меньшую энергию возбуждения, поэтому спектры фотоэлектронов в УФС дают информацию о структуре валентной полосы. Благодаря высокой поверхностной чувствительности УФС используется для исследования адсорбированных слоев. Изменение угла падения фотонов на поверхность позволяет получить профиль изменения химического состава по глубине без разрушения поверхностного слоя. Удаляя поверхностный слой химически или механически или ионным травлением в высоковакуумной камере, можно получить трехмерную картину распределения химического состава с разрешением по глубине до моноатомного слоя [130, 132]. Пространственное разрешение по поверхности в этом случае ~ 1 мм, чувствительность 0,1 % (ат.). Типичным применением ЭСХА является прямое определение оксидов, образующихся на поверхности металла, при этом можно установить не только состав продуктов окисления, но и электронное состояние атомов металла в оксиде. Метод полезен также для исследования каталитических реакций [33].

3.5. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ

Как указывалось в разд. 2, рентгеновское излучение может возбуждаться электронным пучком, падающим на поверхность (см. рис. 6 и табл. 2). В сканирующем электронном микроскопе вторичное рентгеновское излучение может использоваться для получения информации о составе образца и для формирования картины распределения какого-либо элемента по поверхности. Специальные приставки в виде энергетического или волнового спектрометров позволяют проводить количественный анализ микроструктурных составляющих.

3.5.1. Формирование изображений в рентгеновском излучении

Для получения изображений в рентгеновском излучении из всего потока рентгеновских квантов отбираются только такие, которые соответствуют определенному элементу и только они регистрируются счетчиком рентгеновского излучения. На экране катодно-лучевой трубки каждый квант рентгеновского излучения отображается яркой точкой. Поэтому фазы, содержащие больше анализируемого элемента, представлены на экране светлыми областями, в то время как другие фазы выглядят темными. Если эту

процедуру проделать для нескольких элементов, то получаем картину распределения этих элементов по поверхности. Из-за большой глубины выхода рентгеновского излучения (см. рис. 6) и большого уровня шумов в результате тормозного излучения, разрешение в рентгеновских лучах ограничено несколькими микрометрами.

3.5.2. Рентгеновская спектроскопия

Количественное определение химического состава отдельных микроструктурных составляющих становится возможным, когда микроскоп укомплектован устройством для определения интенсивности рентгеновского излучения, как функции их энергии. Первый рентгеновский микроанализатор с возбуждением рентгеновского излучения электронным пучком был сконструирован Кастеном [1] в 1949 г. [112] и имел неподвижный электронный луч, в современных же микроанализаторах электронный луч сканирует по поверхности, как в электронном сканирующем микроскопе [52]. То, что в рентгеновском микроанализаторе может быть получено изображение во вторичных электронах, а детекторы рентгеновского излучения могут быть установлены на электронный сканирующий микроскоп, привело к созданию прибора, объединяющего в себе рентгеновский микроанализатор и сканирующий электронный микроскоп [111].

Вторичное рентгеновское излучение, возбуждаемое электронным пучком, состоит из непрерывного спектра тормозного излучения и линейного характеристического спектра. Детальная информация о механизмах возникновения вторичного рентгеновского излучения приведена в работах [71, 229, 230]. Характеристический спектр может быть проанализирован двумя способами: с помощью волновых кристаллических спектрометров, этот способ регистрации наиболее распространен на рентгеновских микроанализаторах; и с помощью полупроводникового энергодисперсионного спектрометра, обычно применяемого на сканирующих микроскопах, а также и на микроанализаторах.

В рентгеновских волновых кристаллических спектрометрах специальный кристалл располагается таким образом, что в газовый пропорциональный счетчик попадает излучение только одной определенной длины волны, соответствующей характеристической линии определенного элемента. В первом приближении интенсивность линии характеристического спектра пропорциональна количеству элемента в точке падения электронного пучка и служит мерой его количества в этой точке. Рентгеновский микроанализатор комплектуется несколькими кристаллами, перекрывающими весь диапазон длин волн для элементов от бора до урана.

[1] Одновременно с Кастеном во Франции и независимо от него в Советском Союзе рентгеновский микроанализатор был создан И. Б. Боровским [308]. *Прим. ред.*

Разрешение волнового кристаллического спектрометра ~10 эВ, анализируются элементы от бора до урана. Для количественного анализа применяется обработка информации с помощью ЭВМ, учитывающая возбуждение рентгеновского излучения обратно-отраженными электронами, поглощение рентгеновского излучения и появление флюоресцентного рентгеновского излучения одного элемента от характеристического излучения других элементов, присутствующих в образце.

В энергодисперсионных полупроводниковых спектрометрах используется твердотельный Si (Li) детектор, который регистрирует кванты рентгеновского излучения с любой энергией и передает информацию в виде электрических импульсов на вход многоканального анализатора. После обработки в многоканальном анализаторе весь спектр или его часть высвечивается на экране дисплея. С помощью микропроцессора проводится желаемая обработка спектра (сглаживание, вычитание фона и т. д.). С помощью энергодисперсионного спектрометра возможен быстрый качественный и полуколичественный анализ. Программы для количественного анализа обычно дают относительную ошибку определения состава 10—100 %. По сравнению с волновым кристаллическим спектрометром, требующим для анализа идеально плоской поверхности образца, энергодисперсионный спектрометр позволяет исследовать рельефные поверхности (после травления или излома), хотя эффекты затенения безусловно должны учитываться и в этом случае.

Энергетическое разрешение полупроводникового спектрометра составляет ~150 эВ, т. е. в 10—20 раз хуже, чем у волнового спектрометра. Полупроводниковым спектрометром легко разрешаются спектры элементов с разницей атомных номеров в 3 единицы и более; элементы с атомным номером выше 30 легко могут быть разделены на спектре один от другого. Наибольшие трудности вызывает анализ элементов с атомными номерами от 12 до 30 из-за взаимного наложения линий, однако, как правило, это не является неустранимым препятствием для качественного и полуколичественного анализов. Из-за поглощения мягкого рентгеновского излучения материалом окошка спектрометра (бериллий или пластик) анализ легких элементов, имеющих атомный номер менее 11, невозможен.

Анализ проводится как в точке, так и вдоль линии при медленном сканировании электронного луча. Глубина выхода характеристического рентгеновского излучения зависит от плотности (атомного номера) элементов, присутствующих в образце, и от энергии первичного пучка и изменяется от 1 до 10 мкм. Разрешение по поверхности изменяется в этих же пределах. Более высокое пространственное разрешение улучшается на тонких фольгах и в тех случаях, когда граница раздела между соседними областями перпендикулярна исследуемой поверхности образца. В сочетании с миникомпьютером рентгеновский микроанализатор и

электронный сканирующий микроскоп с энергодисперсионным спектрометром становятся высокоэффективным инструментом в материаловедении. Обзор областей применения рентгеновского микроанализа при электронном возбуждении дан в работах [125, 230, 295] и материалах конференций, указанных в конце этой главы.

3.5.3. Катодолюминесценция

Кроме эффектов, описанных выше, электронный луч при падении на поверхность образца вызывает образование пар электрон—дырка. При рекомбинации этих пар некоторые материалы испускают длинноволновое излучение в инфракрасной или видимой области. Этот эффект носит название катодолюминесценции. Приставки для катодолюминесценции могут быть установлены на сканирующий электронный микроскоп [219]. Применение этого эффекта в биологии и минералогии описано в работах [111, 230]. Примеры использования катодолюминесценции для металлов, где излучение вызывается поверхностными плазмонами, приведены в [30, 215, 254].

3.5.4. Рентгеновская эмиссия при ионном и протонном возбуждении

Подобно рентгеновской флюоресценции и рентгеновской спектроскопии при электронном возбуждении может быть зарегистрировано и проанализировано рентгеновское излучение, возбужденное заряженными частицами — ионами, протонами. Рентгеновское излучение, индуцированное заряженными частицами, наблюдалось при ядерно-физических исследованиях с применением ускорителей заряженных частиц. В настоящее время этот метод получил дальнейшее распространение, так как стоимость компактного ускорителя не намного отличается от стоимости установок, реализующих другие методы исследования поверхности, описанные в этой главе. Быстрый химический анализ всех элементов с атомным номером большим 14 и с высокой чувствительностью от 10^{-12} до 10^{-18} г легко осуществляется с помощью ускорителя. Основные области применения этого метода — биология, анализ загрязнения воздуха, хотя есть несколько удачных попыток определения следов примесей в окисных слоях, при имплантации и окислении стали [133, 144].

3.6. ЭЛЕКТРОН — ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Как обсуждалось в разделе 2, вторичные и обратноотраженные электроны, образующиеся при облучении поверхности пучком электронов, широко используются для формирования изображения поверхности. В этой части главы будут рассмотрены другие эффекты взаимодействия электронного пучка с материалом. Часть этих методик уже реализована на промышленных установках и

обеспечивает хорошее разрешение по поверхности и по глубине с возможностью анализа легких элементов (Оже-спектроскопия). В сочетании с другими методиками, например с фотоэлектронной эмиссионной микроскопией [24] или ионной спектроскопией [37], методы, основанные на электрон — электронном взаимодействии, значительно расширяют исследовательские возможности установок.

3.6.1. Оже-электронная спектроскопия

Эмиссия так называемых Оже-электронов (см. также гл. 5, разд. 3.2) имеет место, когда падающий электронный луч создает вакансию на одной из оболочек атома и эта вакансия заполняется электроном с другой оболочки, на которой электрон имел большую энергию. Избыток энергии при этом передается одному из электронов на оболочке с большей энергией, который и эмиттируется. Эмиттированный в результате такого процесса электрон называют Оже-электроном. Кинетическая энергия Оже-электрона зависит только от энергии электронов на оболочках, участвующих в процессе, таким образом, присуща только данному конкретному виду атомов. В Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с помощью электронного спектрометра регистрируют зависимость числа эмиттированных электронов $N(E)$ и их производной $dN(E)/dE$ от энергии E. Возможен количественный анализ практически всех элементов периодической системы за исключением водорода и гелия с точностью 1—10 % (ат.). Длина свободного пробега Оже-электронов, имеющих энергию (20—2000 эВ), мала и составляет 1—2 нм, что и является информационной глубиной метода.

Таким образом, разрешение по глубине в Оже-электронной спектроскопии на 3 порядка лучше, чем при анализе в рентгеновском излучении и метод пригоден для исследования поверхности. Информация от более глубоких слоев получают последовательным снятием поверхностных слоев ионным распылением (скорость распыления ионами аргона ~10 нм в 1 мин). Следовательно, можно получить профиль распределения элементов в приповерхностных слоях. Преимущественное распыление одних элементов по сравнению с другими и перемешивание под воздействием ионного пучка может изменить химический состав и ухудшить разрешение по глубине. Чувствительность для легких элементов составляет 0,1—1 % (ат.) и для тяжелых при перекрытии пиков на спектре — 10 % (ат.).

Приготовление образца не является сложной операцией, так как поверхность очищается непосредственно в высоковакуумной камере с помощью ионного распыления. Возможно также разрушение специальным образом приготовленных образцов непосредственно в высоковакуумной камере спектрометра, что открывает интересные возможности анализа сегрегаций и выделений на границах зерен. Пример использования Оже-спектроскопии для анализа сегрегаций дан в главе 5 (см. гл. 5, разд. 3.2, рис. 10—12).

Ранние работы по Оже-электронной спектроскопии рассмотрены в обзоре [92].

Существенным ограничением при первых применениях Оже-спектроскопии являлось плохое пространственное разрешение (от нескольких микрометров до 1—2 мм). В современных сканирующих Оже-спектрометрах пространственное разрешение составляет 30—50 нм. Сканирование электронным лучом дает возможность проводить анализ как в точке, так и вдоль линии и получать изображение на экране телевизионной трубки в Оже-электронах. Сканирующий Оже-микроскоп один из эффективных инструментов исследования поверхности благодаря возможности определения химического состава, хорошей пространственной локальности и малой толщине исследуемого слоя. Современное состояние и перспективы развития Оже-спектроскопии рассмотрены в обзорах [4, 272].

Применение Оже-спектроскопии для решения проблем материаловедения, таких как исследование неоднородностей, загрязнения поверхности, диффузии, определение профилей концентрации в тонких слоях, процессов окисления и многих других описаны в работах [4, 127, 153, 217]. В интересном исследовании [115] показано распределение примесей в стали и их роль в формировании микропор и хрупком разрушении при сварке. Применению Оже-спектроскопии для исследования сегрегаций посвящены также работы [68, 185].

3.6.2. Дифракция электронов низких и высоких энергий

В методах электронной дифракции определяется угловое рассеяние монохроматического пучка электронов на атомах поверхности. В методе дифракции медленных электронов используется первичный электронный пучок с энергией электронов от 10 до 500 эВ, что соответствует длинам волн от 0,4 до 0,05 нм. Анализ дифракционной картины позволяет определить структуру поверхности и электронное состояние поверхностных атомов. Дифракция электронов высоких энергий дает возможность получить ту же информацию, что и дифракция рентгеновских лучей, однако большая величина сечения рассеяния (в 10^6 раз больше при дифракции электронов по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей) обеспечивает лучшую чувствительность. Кроме того, резко выраженное неупругое рассеяние электронов уменьшает информативную глубину, т. е. толщину исследуемого слоя, и делает этот метод чувствительным к деформации поверхности и присутствию на ней загрязнений.

В последних обзорах, например в [35, 155], недостаточно ясно указаны области применения метода дифракции электронов высоких энергий в материаловедении, что объясняется, по-видимому, недостаточной популярностью этого метода у материаловедов, хотя дифракция электронов высоких энергий в сочетании

с другими методами анализа поверхности, такими как Оже-спектроскопия или рассеяние ионов, позволяет получить уникальную информацию.

3.7. ИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Кроме эмиссии в больших электрических полях ионы могут покидать поверхность при воздействии на нее фотонов, электронов, ионов или рассеиваться на ней (см. табл. 4). Чрезвычайно высокая чувствительность детекторов ионов позволяет использовать ионную спектроскопию для анализа химического состава поверхности вплоть до анализа следов (см. обзоры [37, 130, 173].

3.7.1. Спектроскопия рассеянных ионов

В спектроскопии рассеянных ионов, называемой также спектроскопией отраженных ионов, анализируются потери энергии ионов инертных газов (гелия, неона, аргона), рассеянных на исследуемой поверхности. Ионы с энергиями от 0,1 до 10 кэВ отражаются только при взаимодействии с атомами монослоя на поверхности, а ионы, проникающие глубже, имеют очень малую вероятность выйти на поверхность в результате отражения. На спектре анализируется отношение заряда к энергии ионов, что дает качественную и полуколичественную информацию о химической природе атомов в монослое и их окружении. Неупругое и многократное рассеяние ухудшает чувствительность метода из-за уширения пиков. Количественный анализ методом рассеяния ионов в настоящее время возможен только с применением калибровочных экспериментов из-за отсутствия данных по сечениям рассеяния и нейтрализации ионов.

Спектроскопия рассеянных ионов является конкурирующим с Оже-спектроскопией методом исследования. Обзоры по спектроскопии рассеянных ионов и применению этого метода в различных областях даны в работах [45, 130, 208]. Исследование сегрегаций этим методом обсуждается в главе 5 (см. 3.2). Спектроскопия рассеянных ионов в сочетании с другими методиками исследования поверхности, такими как Оже-спектроскопия, спектроскопия вторичных ионов и, особенно, метод дифракции медленных ионов (см. 3.6.2) позволяет резко расширить исследовательские возможности.

3.7.2. Вторичная ионная масс-спектроскопия

Когда пучок высокоэнергетических ионов (обычно используются ионы аргона, кислорода или азота с энергией 1—20 кэВ) фокусируется на поверхность, он выбивает атомы с поверхности образца, одновременно ионизируя их. Образующиеся при этом положительные и отрицательные ионы могут быть проанализированы с помощью масс-спектрометра. Масс-спектроскопия вто-

ричных ионов и ее варианты в виде ионного микрозонда, статической или динамической вторично-ионной масс-спектроскопии, являются наиболее мощными аналитическими методами, имеющими чувствительность лучше чем 10^{-4} % или 10^{-15} г. Наилучшее пространственное разрешение составляет 1 мкм; в работах [120, 130] обсуждаются факторы ограничивающие пространственное разрешение. Разрешение по глубине достигает одного монослоя атомов, распыление поверхности позволяет получать профили распределения элементов по глубине.

Масс-спектроскопия вторичных ионов широко используется в минералогии и полупроводниковой технологии. Применение в физическом материаловедении даны в работах [21, 46, 49, 69, 130; 253].

4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ

Количественные методы описания геометрии микроструктуры важны для определения соотношений между параметрами производства и поведением материала в процессе эксплуатации, а также служат экспериментальной основой для теоретического анализа микроструктуры и ее влияния на механические и физические свойства. Важнейшими элементами количественного анализа микроструктуры являются: анализ изображений, т. е. количественная оценка особенностей, видимых на поперечном сечении образца; стереология, т. е. построение трехмерного образца по двухмерной экспериментальной картине и интерпретация трехмерных параметров. После краткого введения в общую методику анализа изображений и стереологию основное внимание будет уделено применению количественных методов для анализа микроструктуры в материаловедении.

4.1. АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Простое сравнение наблюдаемой микроструктуры со стандартными картинами микроструктур в аналогичных материалах широко используется для контроля качества материала, примером может служить применение стандартов ASTM для определения размеров зерен и включений в сталях и чугунах. Точность этого метода много хуже точности методов количественного анализа изображений [77, 78, 86]. Методика сравнения со стандартными изображениями не может быть использована в исследовательской работе и в дальнейшем поэтому обсуждаться не будет.

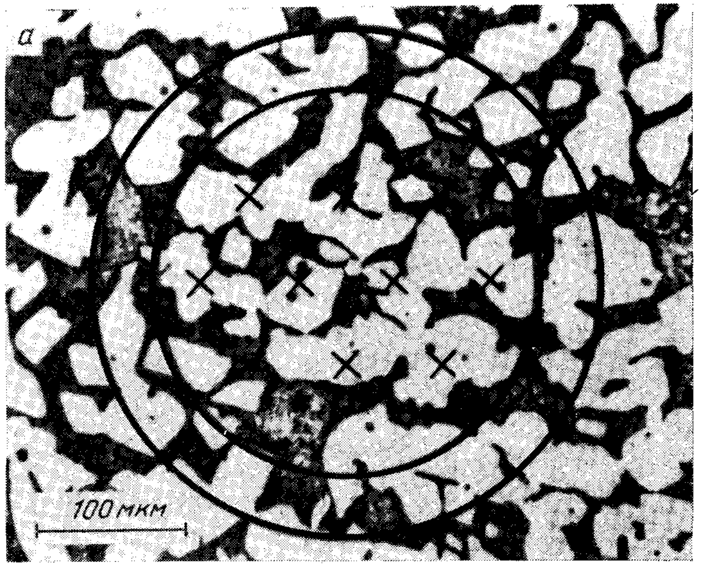
При сканировании по изображению микроструктуры для сбора данных могут использоваться счет по сетке точек, линий, измерение вдоль линии или определение площадей фаз. Каждый из этих методик имеет определенные преимущества и недостатки, и выбирается в зависимости от целей исследования (определяемых

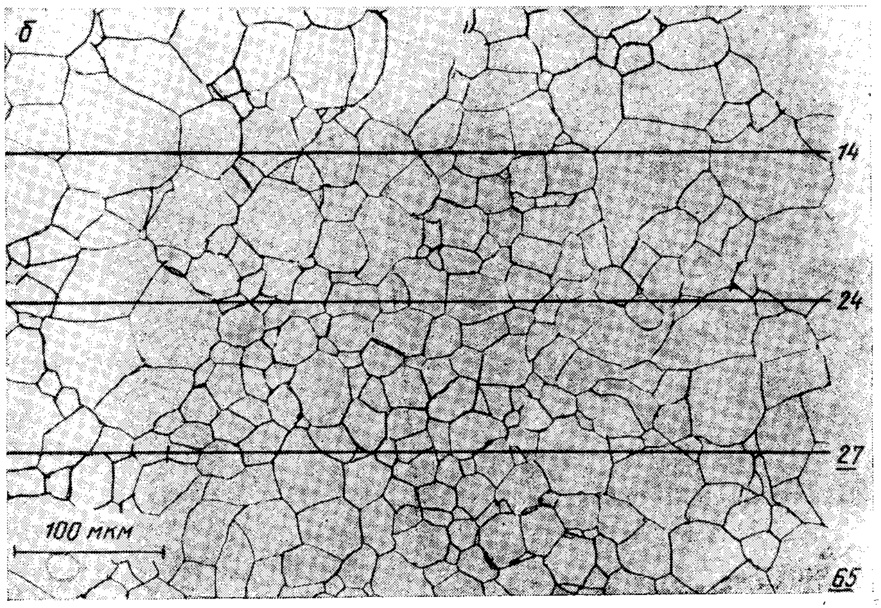
параметров) и имеющегося оборудования (ручная обработка изображений, полуавтоматическая или полностью автоматизированная).

Ручная обработка изображений проводится с помощью микроскопа, имеющего стандартную сетку точек или линий на окуляре, или с помощью микрофотографий с нанесением на них сетки линий [86, 106]. На рис. 11, *а* приведена типичная точечная сетка, наложенная на микроструктуру двухфазного материала. Число точек сетки, попадающих на окрашенную в черный цвет фазу, и число пересечений внешней окружности и протяженности линий в «черной» фазе позволяет определить объемную долю этой фазы и площадь границ раздела со «светлой» фазой. На рис. 11, *б* показан линейный метод анализа размеров зерен в однофазном материале. Для получения достоверной информации этими методами необходимо исследовать несколько участков на одном и том же образце. Простой электронный счетчик и шаговое перемещение значительно повышают скорость анализа микроструктуры этими методами. Более сложная информация, а именно распределение по размерам и вытянутость плоских фаз или других особенностей, может быть получена с помощью простого классификатора, как это показано на рис. 11, *в*. Ручные методы анализа изображений подробно описаны в работе [86].

Первым шагом по пути автоматизации анализа изображений было создание линейных сканирующих устройств, которые были весьма популярны в шестидесятых и семидесятых годах [79, 107]. Современные полуавтоматические анализаторы изображений снабжены специальным устройством, позволяющим передавать координаты точек непосредственно в вычислительную машину [82, 86, 124]. Устройство представляет собой столик с системой быстрой передачи координат точки, которой касается оператор специальным карандашом. Точность определения координаты этим методом ~0,1 мм. Оператор отмечает точки пересечения линий сканирования с периметром микросоставляющей или обрисовывает контур микросоставляющей, используя различие в яркости изображения отдельных фаз, при этом карандаш оставляет след на микрофотографии и таким образом контролируется правильность обрисовки контура. Современные приборы вычисляют фазы, все возможные параметры микроструктуры. Недостатком метода является большое время обработки изображения и зависимость результата от квалификации оператора.

Полностью автоматизированные приборы имеют телевизионный сканирующий модуль для анализа изображений Простые устройства позволяют определить ограниченное число параметров и могут анализировать только высококонтрастные изображения. Более сложные установки с повышенной скоростью обработки данных и гибким программным обеспечением позволяют запоминать и обрабатывать изображение с числом точек 1024×1024 и 256 уровнями яркости с высокой скоростью автоматической обра-





ботки малоконтрастных изображений. Полностью автоматизировано масштабирование, коррекция затенения, управление сканированием и фокусировка изображения. Возможна фильтрация изображения, усиление и уменьшение контраста, коррекция рассеяния. На рис. 12, *а* приведена гистограмма уровней яркости, а на рис. 12, *б* — влияние специального фильтра на яркость светлопольного изображения трехфазного сплава. Фазовая дискриминация, выполняемая с помощью специальных устройств или обработкой сигналов на ЭВМ, параметры выбора, статистическая обработка и многие другие процедуры могут быть применены простым нажатием кнопки или вызовом программы, заранее составленной для данного конкретного вида анализа.

В общем случае любой инструмент, позволяющий получить изображение, может использоваться как источник информации для вычислительной машины. Однако пока только световой и сканирующий электронный микроскопы были использованы для непосредственной передачи информации в вычислительную машину,

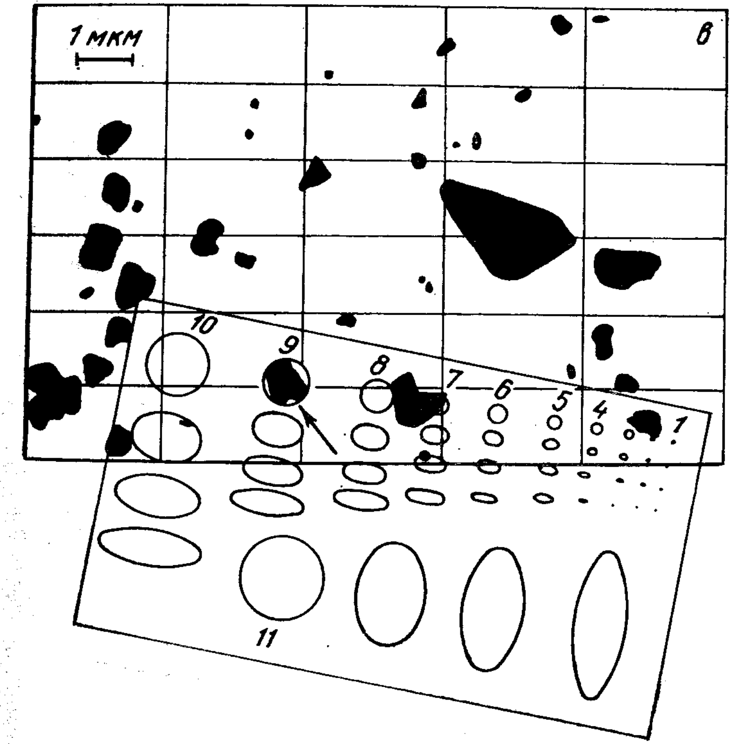


Рис. 11. Типичные процедуры ручного анализа изображений:

а — точечный метод определения объемной доли фаз (для определения протяженности границ раздела); *б* — линейный метод определения размеров зерен в однофазном материале (цифрами указано число пересекаемых зерен); *в* — метод определения размеров зерен сравнением со стандартной сеткой окружностей и эллипсов (площадь окружностей и эллипсов изменяется в два раза при переходе к следующему набору фигур)

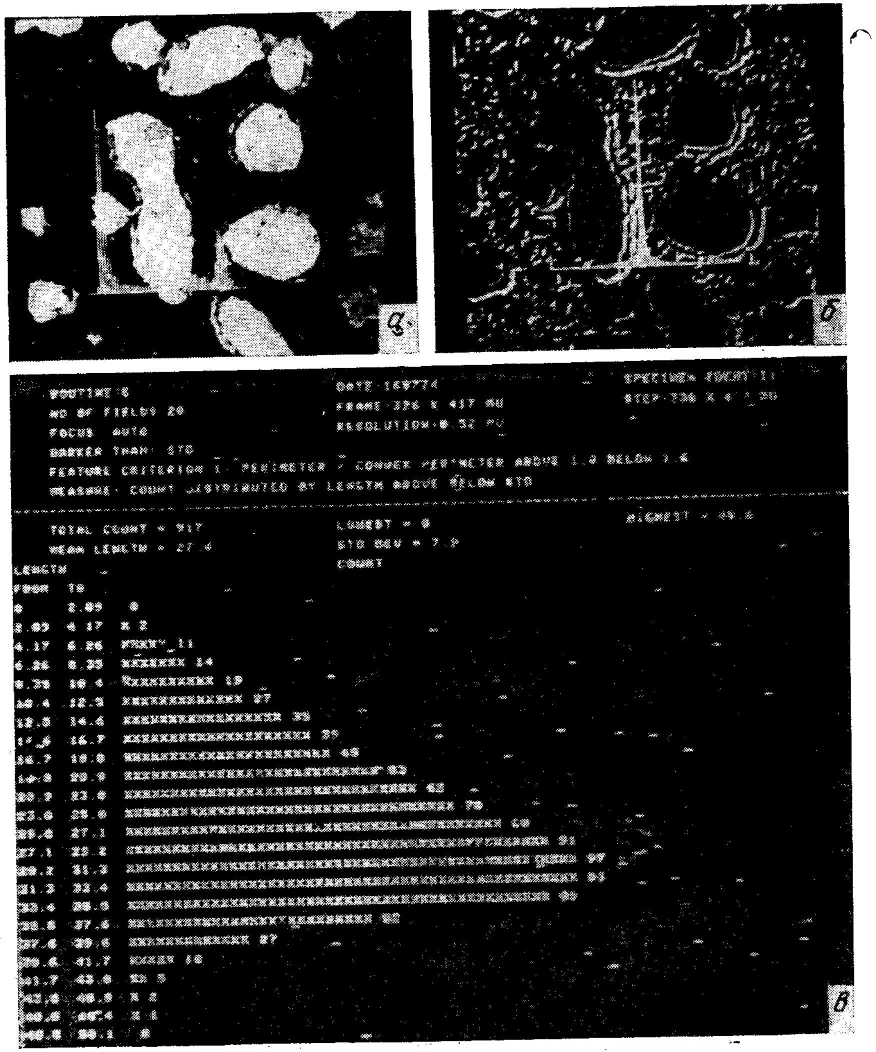


Рис. 12. Виды обработки изображения с помощью автоматического телевизионного анализатора:

а — микрофотография трехфазного сплава Cu—Cd с наложенным распределением уровней яркости (Контрон ИБАС 2); *б* — фильтрация изображения, позволяющая отметить участки с градиентом яркости (Контрон ИБАС 2); *в* — анализ распределения включений по размерам в стали. На микрофотографии приведено изображение поверхности с наложением данных с вычислительной машины (Квантимет 720, Кембридж инструментс)

а в основном обрабатывается изображение на микрофотографиях. Интересная комбинация методов анализа изображений и рентгеновского микроанализа с помощью полупроводникового спектрометра (см. 3.1.1) для определения геометрических параметров и состава отдельных частиц описана в работе [73].

Приборы для анализа изображений быстро совершенствуются в последние два десятилетия (обзор ранних и современных работ по этой тематике приведен в [78, 86, 93, 98, 106, 136]. В последнее время основное внимание уделяется числовой обработке изображений, которая позволяет улучшить контраст изображения, развить методы восстановления изображения и его обработки [113].

4.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛОСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ И СТЕРЕОЛОГИЯ

Анализ изображения дает ряд геометрических характеристик плоского поперечного сечения или проекции тонкой фольги. Основные параметры геометрии изображения приведены в табл. 5.

Таблица 5. Важнейшие характеристики геометрии плоских изображений и трехмерного объема материала *

Характеристика плоского изображения **	Пример	Соответствующая трехмерная характеристика ***	Пример микроструктуры
Доля площади, A_a	Сечение частицы	Объемная доля *, V_v	Количество фазы в многофазном сплаве
Плотность линий, L_a	Сечение периметра	Поверхностная плотность, S_v	Площадь границы раздела фаз или зерен
Плотность точек, P_a	Тройные стыки зерен	Плотность линий *	Длина дислокационных линий
Число точек, N_a	Число пересекаемых частиц	Число точек в единице объема	Число частиц
Распределение площадей, $f(a)$	Сечение распределения площадей	Распределение числа (частиц) Распределение и линейного размера	Число сферических частиц, как функция диаметра
Распределение длин, $f(l)$	Распределение длин хорд	Распределение объемов $f(v)$	Число зерен, как функция их объема

Характеристика плоского изображения **	Пример	Соответствующая трехмерная характеристика ***	Пример микроструктуры
Средний размер	Средняя площадь сечений; средняя длина отрезков	Средний линейный размер *, L_{cp} Средний объем частицы V	Средний размер зерна
Расстояние	Расстояние между ближайшими соседями	Среднее расстояние *, D_{cp}	Расстояние между поверхностями частиц вдоль определенного направления
Характеристика формы	Отношение площадь/периметр; отношение длины к ширине	Параметры формы	Изменение формы частиц или пор при обработке
Кривизна линий	Локальная или средняя кривизна	Средняя кривизна *	Кривизна границы раздела
Расположение в плоскости	Беспорядочное, регулярное, в виде кластеров	Расположение в объеме Ближайшие соседи *	Скопление карбидов в быстрорежущей стали; площадь соприкосновения границ зерен одной и той же фазы в многофазном сплаве

* Параметры трехмерного состояния, отмеченные звездочкой, могут быть вычислены из параметров на плоском изображении без дополнительных предположений о характере их распределения в объеме. Все другие параметры трехмерной структуры вычисляются только в рамках какой-либо модели геометрии расположения при известной форме и (или) известном распределении частиц по размерам.

** Индекс a указывает, что параметр относится к единице площади.

*** Индекс v указывает, что параметр относится к единице объема.

Количественные характеристики объема материала могут быть определены математическими методами планиметрии, стереометрии и математической статистики. Этот комплекс математических методов обработки изображения носит название стереологии. По методам обработки изображений существует обширная литература. Опубликовано несколько монографий и обзоров [62, 86, 242, 270, 286, 287], которые являются источником информации для количественной обработки плоских изображений с целью получения данных об объеме материала. Наиболее важные аспекты стереологии обсуждаются в последующих разделах.

4.2.1. Объемная доля структурных составляющих

Как простые предположения, так и сложный математический анализ показывают, что для гомогенно распределенной фазы, доля площади, плотность линий и число точек на поверхности шлифа являются достоверными оценками объемной доли, т. е. в стандартных обозначениях [86, 269, 287]

$$V_v = A_a = L_l = P_p. \tag{4}$$

Экспериментальная ошибка такого определения параметров трехмерной структуры уменьшается с увеличением числа измерений (точек, протяженности линий, площади). При 5 %-ном уровне вероятности ошибки при подсчете числа пересечений регулярной сетки с данной фазой ошибка определения объемной доли [123]

$$\pm\Delta V = 2[P_p(1 - P_p)/P]^{1/2}, \tag{5}$$

где P — полное число подсчитанных точек пересечений с фазой. Более точные оценки ошибки, учитывающие изменение удельной площади фаз от одного просчитанного поля зрения к другому, рассмотрены в [196]. Объемная доля микроструктурной составляющей является параметром, наиболее часто используемым при контроле качества материала и широко применяется в материаловедении. Объемная доля тесно связана с составом материала и имеет решающее влияние на свойства многофазных материалов. При построении диаграмм фазового равновесия, используя методы стереологии и правило рычага, можно определить положение межфазной границы с высокой точностью при минимальном количестве образцов. Например, в работе [166] повторно определена граница двухфазной области в системе медь—алюминий, а в [2] показано прекрасное соответствие результатов по определению границ фаз в четырехфазной области диаграммы Ag—Cu—Cd—Zn, полученных классическим способом и методами обработки изображения. При этом для более точного построения границ между фазовыми областями широко используется математическая обработка информации на ЭВМ.

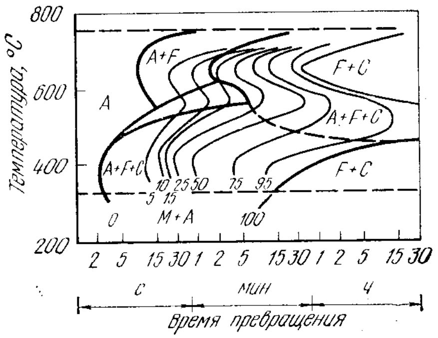


Рис. 13. Изотермические диаграммы превращения для хромомолибденовой стали (A — аустенит, F — феррит, C — карбид, M — мартенсит); сплошные толстые линии указывают начало и конец превращения, тонкие линии дают объемную долю распавшегося аустенита [161]

Типичным примером применения анализа объемной доли является определение доли неметаллических включений, карбидов,

и построение кривых зависимостей фазовых превращений в стали от температуры и времени. На рис. 13 показана типичная изотермическая ТТТ-диаграмма (время—температура—превращение) для хромомолибденовой стали, из которой можно определить не только фазы, образующиеся после выдержек при определенной температуре, но и степень распада аустенита [161]. Исследование кинетики образования выделений или рекристаллизации является также примером использования объемной доли выделений для описания микроструктуры. Очень интересным аспектом применения этого параметра является определение локального состава при известном равновесном составе фаз, присутствующих в структуре. Таким образом могут быть определены сегрегации, негомогенность и другие вариации состава, например распределение углерода по поверхности упрочненной стали [94], причем точность при этом выше, чем при микрохимическом анализе.

4.2.2. Удельная поверхность

Дисперсность компонент микроструктуры (изолированные частицы, а также непрерывные и полунепрерывные фазы сложной формы) может быть легко количественно описана с помощью удельной площади границ раздела в единице объема. В работах [242, 269, 287] получено, что

$$S_v = 2P_L, \qquad (6)$$

где S_v — удельная площадь границ раздела в единице объема: P_L — число пересечений линии сканирования с границами раздела на плоском металлографическом шлифе. Если записать отношение площади границы раздела микроструктурной компоненты (фазы α) к ее объему, то получим удельную поверхность α-фазы:

$$S_v^\alpha = S_v^\alpha/V_v^\alpha = 4N_\alpha/L_\alpha = 2P_L/P_p, \qquad (7)$$

где L_α — длина линии сканирования внутри α-фазы ($L_\alpha = LV_v$), N_α — число областей α-фазы, пересекаемых линией сканирования. Удельная площадь границ зерен определяется аналогичным образом.

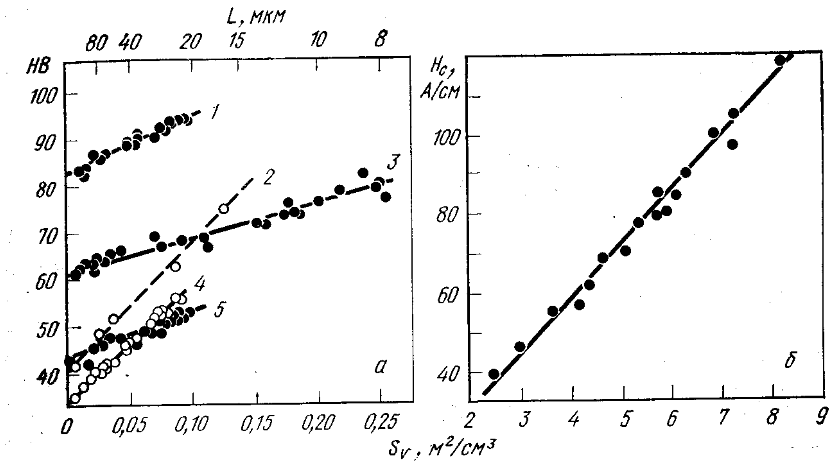
Стандартная ошибка определения S_v согласно работе [123] определяется из соотношения

$$\Delta S_v = kS_v/\sqrt{P}, \qquad (8)$$

где P — общее число пересечений: k — коэффициент ($k \approx$ 1,2 для соприкасающихся зерен и $k \approx 4$ для случайным образом распределенных дисперсных частиц). Интервал $S_v \pm \Delta S_v$ соответствует 95 %-ному уровню значимости, т. е. вероятность ошибки 5 %.

Измерение удельной поверхности фаз широко используется в порошковой металлургии, где значение величины поверхности раздела поры — твердое тело весьма важно для понимания процессов спекания; при изучении процессов огрубления структуры

(рост зерен или частиц); при исследовании корреляции между микроструктурой и свойствами. На рис. 14 приведена линейная зависимость между твердостью бронзы и удельной площадью границ [201, 232, 242], между коэрцитивной силой и удельной поверхностью магнитной кобальтовой фазы в сплаве Co—WC, используемого как износостойкий [84].



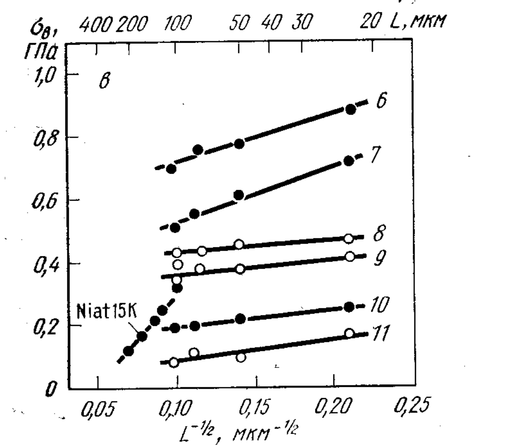


Рис. 14. Соотношение между свойствами и геометрией микроструктуры:
а — твердость по Бринелю НВ некоторых материалов в зависимости от удельной поверхности границ зерен S_v [232, 242]; *б* — зависимость коэрцитивной силы H_c в сплаве WC—Co от S_v кобальтовой фазы [97]; *в* — зависимость предела временного сопротивления некоторых металлов от линейного размера зерен для обожженных и деформированных с разной степенью деформации материалов в холодном состоянии [228, 279]; *1* — железо; *2* — α-латунь; *3* — бронза; *4* — (α — β)-латунь; *5* — медь (чистая); *6* — никель (деформация 60 %); *7* — никель (30 %); *8* — медь (60 %); *9* — медь (30 %); *10* — никель (отожженный); *11* — медь (отожженная)

Параметр удельная поверхность редко используется для характеристики геометрии микроструктуры в материаловедении, несмотря на его универсальность и легкость получения. Единственным требованием для получения достоверных значений удельной поверхности является набор достаточно большой статистики, никаких предположений о форме микроструктурных составляю-

щих при этом не делается, в то время как определение размера или числа частиц (зерен) требует предположений об их форме. Удельную поверхность можно использовать для описания величины контактной поверхности зерен [118] или как характеристику преимущественной ориентации зерен [242]. При моделировании связи микроструктура — свойства или исследовании изменений в микроструктуре при термообработке, разливке и затвердевании, деформации и других процессах удельная поверхность является наиболее полезным комплексным параметром оценки геометрической структуры технических материалов.

4.2.3. Размер и расстояние между структурными составляющими

В отличие от таких характеристик, как объемная доля и удельная поверхность, размер и расстояние между частицами в объеме не связаны такими же простыми зависимостями с размером и расстоянием на плоском шлифе. Только если форма частицы или фазы известна, то возможно определение ее размера с помощью измерений одного параметра на плоском шлифе. Оценка расстояний между ближайшими соседями требует знания пространственного расположения объектов, что часто невозможно определить на плоском сечении. Таким образом, для определения размеров частиц, расстояний между частицами и распределения в пространстве какой-либо микроструктурной составляющей необходимы модельные предположения. Наиболее простая модель связывает удельную поверхность и число частиц на единице поверхности. Размер и расстояние могут быть описаны как среднее расстояние между точками на поверхности внутри объема исследуемой фазы α (средний линейный размер) и вне ее (среднее расстояние). Для многофазного материала средняя величина отрезка (средний линейный размер частицы) определяется из выражения:

$$L_{\text{ср}_\alpha} = L^\alpha / N^\alpha = 4V_v/S_v, \tag{9}$$

а среднее расстояние между элементами фазы α на поверхности

$$D^\alpha_{\text{ср}} = (L - L^\alpha)/N_\alpha = 4(1 - V_v)/S_v. \tag{10}$$

В однофазном материале ($V_v = 1$) средний линейный размер зерна определяется по формуле

$$L_{\text{ср}} = 1/N_\alpha = 2S_v. \tag{11}$$

В рамках этой модели можно определить размер и расстояние независимо от формы зерен, их расположения и распределения по размерам. Существуют также другие методики определения этих параметров микроструктуры, однако они связаны с какими-либо модельными представлениями о геометрии исследуемой фазы [62,

263, 269, 287]. При определении размера часто используют соотношение $R = 3L_{\text{ср}}/4$, полученное из соотношения между радиусом сферы и ее средним линейным размером в сечении. Очевидно, что определенный таким образом параметр R не несет существенно больше информации, чем просто величина $L_{\text{ср}}$ и S_v. Фактически $R_{\text{ср}}$ в этом случае радиус сфер, имеющих ту же удельную поверхность и объемную долю (но не средний объем), что и частицы или зерна неправильной формы. Для полиэдров, полностью заполняющих объем, может быть получено аналогичное соотношение [263], которому однако присущи такие же недостатки, как и модели сфер. Предположения о геометрии микроструктурной составляющей обычно ясно изложены в первоисточниках, но ими часто пренебрегают при использовании результатов этих оригинальных работ для обработки результатов измерений, что приводит к ошибочным выводам.

Определение расстояний между микросоставляющими связано с предположениями об их форме. Например, расстояние между ближайшими соседями в трех измерениях может быть определено из анализа двухмерной картины, если форма и размер всех частиц идентичны и если объемная доля не слишком велика [8] или если рассматриваются взаимно параллельные пластины [238, 265]. Однако задача определения расстояний между частицами произвольной формы и случайным образом расположенных, этими методами не решается.

Аналогичная проблема возникает при определении распределения зерен по размерам в объеме, на основании распределений линейных отрезков или площадей сечений фазы на плоскости. Только в случае простых геометрических форм микроструктурной составляющей (сфера, куб, эллипсоид) возможны оценки объемного распределения. В работе [151] предложен метод определения распределения частиц по размерам в трехмерном пространстве для частиц произвольной формы на основании данных о распределении площадей сечений или проекций этих частиц на плоскости, или на основании распределения отрезков по методу секущих.

Метод не требует предположений об одинаковой геометрической форме, плотности упаковки, кривизне частиц. Однако при расчетах используются константы, зависящие от формы, которые должны быть определены или на основе теоретического анализа, или экспериментально. Полезная информация по методам определения трехмерных распределений по размерам на основе анализа плоских изображений приведена в обзорах [55, 79, 98, 255]. Для определения распределения по объему трехмерных частиц или зерен используют и химические методы (например, разрушение алюминия жидким Gd), при этом получают изолированные зерна или частицы и оценивают их размеры микроскопически или взвешиванием. Интересно, что в большинстве случаев из эксперимента получают нормальное логарифмическое распределение по размерам [80, 233].

Известно множество материаловедческих проблем, для решения которых важна информация о размере, распределении по размерам и среднее расстояние между составляющими. Наиболее известным соотношением между геометрическими размерами и свойствами материала является уравнение Холла—Петча, устанавливающее линейную зависимость между пределом прочности поликристаллического материала и квадратным корнем из размера зерна в материале. Недавно было показано, что при анализе прочности материала с помощью этого уравнения необходимо учитывать и вид функции распределения зерен по размерам [76, 159]. Экспериментальные результаты, соответствующие уравнению Холла—Петча без учета вида распределения размеров зерен, представлены на рис. 14, *в*. Для однофазных материалов, как видно из рисунка, нет необходимости учитывать вид функции распределения зерен по размерам, так как она практически одинакова в различных материалах. Однако для рекристаллизованных металлов необходима модификация уравнения Холла—Петча, так как ширина функции распределения размеров зерен сильно зависит от предшествующей деформации и даже для отжига большой продолжительности [200, 233]. Модификация уравнения сводится к изменению величины коэффициентов, входящих в уравнение, общая форма уравнения при этом не меняется [279].

Другое соотношение, связывающее средний размер и расстояние между частицами, получено при упрощающих предположениях о сферической форме зерен или частиц. Например, соотношение Зенера [225] для мелкодисперсных частиц, ограничивающих рост зерна (см. гл. 28, разд. 3.7)

$$L_{ср} = kL_{ср_\alpha}/V_v, \qquad (12)$$

где $L_{ср}$ — равновесный размер зерна в материале со средним размером дисперсных частиц $L_{ср_\alpha}$ и объемной долей V_v: k — константа, для произвольным образом распределенных сфер $k = 4/3$. Определенные из эксперимента значения коэффициента k немного отличаются от 4/3 из-за влияния формы функции распределения частиц по размерам на миграцию границ зерен.

Уравнения, описывающие кинетику роста зерен или частиц по механизму Оствальда, зависимость междендритного расстояния и расстояния между пластинами в пластинчатых структурах от скорости затвердевания и другие процессы, определяющие размер микроструктурных составляющих, могут быть проанализированы в рамках упрощенных моделей о геометрии микроструктуры (см. гл. 26, разд. 2). Экспериментальные оценки, сделанные на основе данных количественной микроскопии, будут статистически значимыми и свободными от систематических ошибок только в том случае, если геометрические параметры, заложенные в модель, соответствуют реальной микроструктуре. В качестве примера на рис. 15 приведено сравнение распределения по размерам частиц

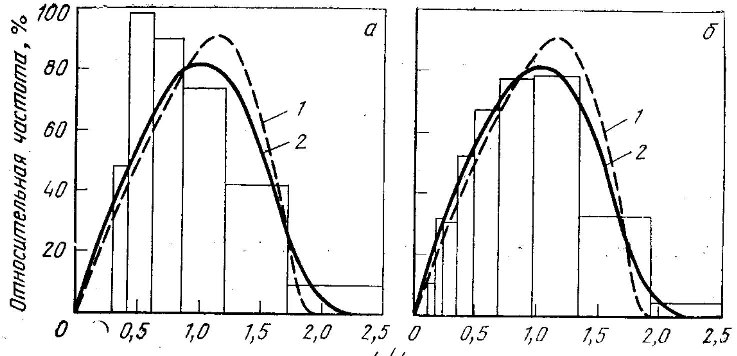


Рис. 15. Распределение по размерам сферических частиц карбида ванадия в никелевой матрице после спекания в течение 1 ч (*а*) и после отжига в течение 8 ч при 1500 °С. Экспериментальные результаты представлены в виде гистограммы, кривые — теоретические расчеты [81]:

а — средняя величина отрезка секущих $L_{ср} = 17{,}5$ мкм; *б* — $L_{ср} = 45{,}5$ мкм; *1* — диффузия; *2* — реакция

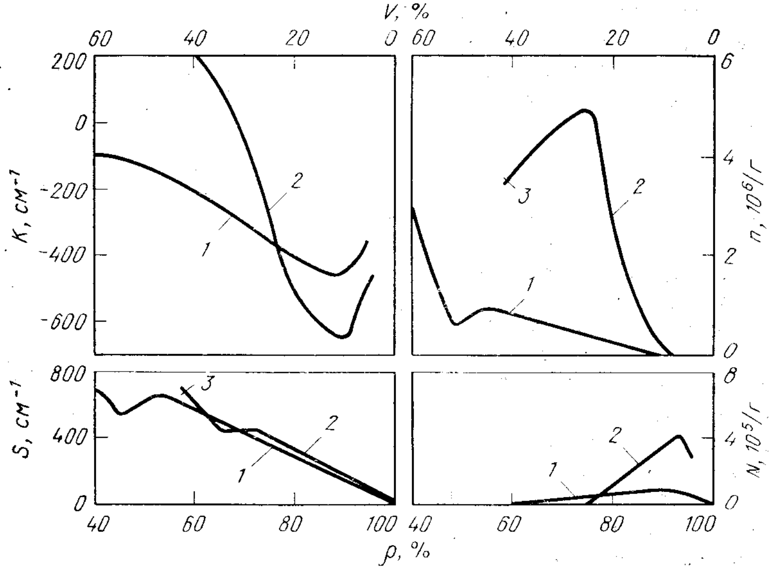


Рис. 16. Изменение геометрических характеристик — удельной поверхности *S*, суммарной средней кривизны *K*, числа изолированных пор *N* и петель *n*, от плотности ρ и объемной доли пор *V*. Спеченный при 1000 °С медный порошок. Спекание порошков с различной формой частиц (сферической и дендритоподобной) дает различную пористость материала. На правой части ясно видно образование контактов нового типа на ранних стадиях спекания (подъем на кривой в правой верхней части рисунка); слияние каналов пор (спад кривой); образование изолированных пор и их исчезновение при дальнейшем сжатии материала на поздних стадиях спекания. Изменение удельной поверхности и средней кривизны пор подчиняются аналогичным закономерностям. Удельная поверхность и суммарная средняя кривизна пор уменьшается при выравнивании поверхности раздела пора — твердый материал [1]:

1 — дендриты; *2* — сферы; *3* — неспеченный материал

карбида ванадия, полученного экспериментально и по теории Вагнера—Лифшица (см. гл. 26, разд. 3.2.2). Хорошее согласие наблюдается в случае реакционно контролируемого роста частиц при большом времени отжига (рис. 16, *б*), при малом времени (спеченный материал, рис. 15, *и*), соответствия нет. Экспериментальные результаты получены методом секущих [87].

4.2.4. Форма и другие геометрические характеристики частиц

Наиболее сложным вопросом при количественном описании геометрии микроструктуры является описание формы частиц. Были предприняты многочисленные попытки найти параметры для «средней» формы частицы. Общее решение не получено, а параметры оценки формы, предложенные в работах [86, 95, 174, 269, 270], имеют ограниченное применение, другие же не могут быть использованы или из-за трудностей их экспериментального определения, или из-за зависимости величины параметров формы от размера частиц. Существуют два пути преодоления этих трудностей. Первый состоит в использовании двухмерных изображений, как сечений или проекции трехмерной структуры, при этом структура оценивается по ее двухмерным «отпечаткам». Второй подход — получение серии двухмерных сечений для воссоздания трехмерной структуры или выделение частиц или зерен химически [60, 61, 233].

Описание структуры с помощью морфологических коэффициентов Фурье или Уолша [175] дают возможность количественно проанализировать геометрию структуры на плоскости, но получающиеся в результате расчетов параметры, весьма абстрактны и сложны для человеческого восприятия.

Классические параметры формы, описывающие такие свойства, как вытянутость, объемность, волнистость, симметрию, могут быть определены на основе метрических характеристик, таких как площадь, периметр, диаметр, момент инерции и т. д. [16, 86, 247]. Применение параметров, описывающих распределение частиц на сечении шлифа в материаловедении остается ограниченным, однако с развитием методов автоматической обработки изображений эти характеристики используются для установления эмпирических зависимостей для структурно чувствительных свойств материалов. В качестве примера можно привести зависимость напряжения разрушения эвтектического сплава алюминий—кремний от формы выделений кремния [205].

Серии последовательных сечений объема использовались для оценки топологических характеристик, главным образом при изучении формы зерен в металлах [233, 234] и изменений в микроструктуре при спекании [1, 63]. Оценивалось число частиц или пор в единице объема материала. Стереологические уравнения, связывающие число частиц на единице площади и единичную длину в трех направлениях, в данном случае не применимы, так как они зависят от информации о форме и распределении частиц по размерам. Другой важный топологический параметр — число связей, этот параметр описывает число контактов между большими областями. На рис. 16 приведены результаты исследования спеченной меди. Геометрические свойства пор исследованы как функция пористости материала, определяемой по объемной доле пор [1]. Если химическое выделение микроструктурной составляющей невозможно, то получение серии сечений материала с помощью автоматических средств приготовления шлифов, автоматического анализа изображений и обработки результатов анализа на ЭВМ дает возможность получить информацию о геометрических характеристиках микроструктурной составляющей в трех измерениях [60].

Следующим важным параметром, описывающим форму и размер частиц, пор и т. д., является кривизна. Изменения в локальной кривизне являются движущей силой для формоизменений и укрупнения микроструктурных составляющих, таких как поры, волокна, частицы, и т. д., однако этот параметр трудно определить из эксперимента. Суммарная средняя кривизна может быть легко и быстро измерена на металлографических шлифах и является удобной характеристикой для изучения изменений в микроструктуре при отжиге [59, 61].

Наконец, остается проблема определения расположения микроструктурных составляющих. Распределение в трех измерениях может быть получено из плоских изображений или с привлечением упрощающих предположений, или с помощью анализа серии последовательных плоских сечений. Классификация (случайное, регулярное, кластерное) и количественное описание плоских распределений микроструктурных составляющих возможно с помощью характеристических точек, например центра тяжести и распределения средних расстояний между составляющими [248]. До последнего времени применение статистического анализа для оценки расположения составляющих в материале было весьма ограниченным. Очень интересным исключением является изучение расположения карбидов в быстрорежущей стали, в котором показана полезность применения простых статистических параметров и ценность анализа распределения составляющих [291].

4.3. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ

В добавление к этим классическим геометрическим характеристикам материала для описания структуры при анализе изображений развита специальная методика, базирующаяся на «структурных элементах», так называемая математическая морфология. Подробное изложение теоретических основ метода приведено в работе [252]. Применение метода математической морфологии для анализа изображений и сжатое изложение основных принципов метода дано в работах [86, 96, 192].

Микроструктура или скорее ее изображение рассматривается как система точек, которые могут быть трансформированы различ-

ными способами для выделения параметров, характеризующих эту систему и ее геометрию. Действие наиболее важных способов преобразования, таких как разложение и дилатация, продемонстрировано на рис. 17. Разложение заключается в удалении с изображения всех точек, которые не удовлетворяют определенному требованию, например тех, соседние с которыми не лежат внутри фигуры, т. е. удаление точек по периметру фигур. При таком преобразовании две мелкие фигуры *1* и *2* и «мостик» в большой фигуре

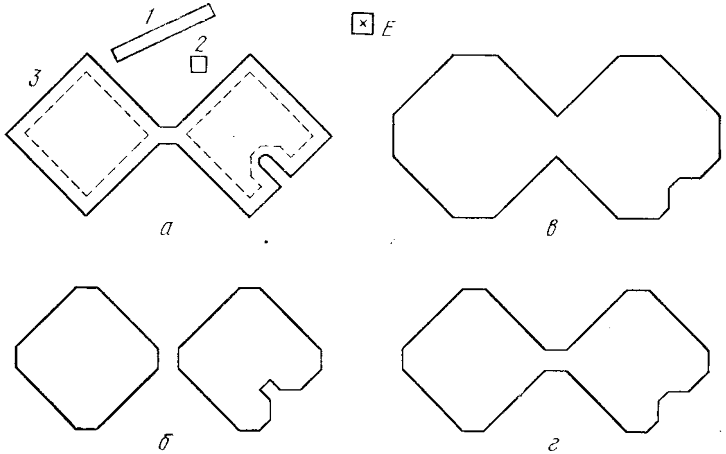


Рис. 17. Преобразование двухмерного изображения методами математической морфологии [86]; *E* — единичный пятиточечный элемент (с координатной точкой в центре), с помощью которого проводятся преобразования:

а — первичное изображение до (сплошные линии) и после (штриховые линии) операции разложения — удаления координат единичных элементов не лежащих полностью внутри фигуры; *б* — преобразование дилатации изображения (*а*) — добавление координат элементов, у которых хотя бы одна точка лежит внутри фигуры; *в* — преобразование дилатации изображения (*б*); *г* — преобразование разложения изображения (*в*)

исключаются из изображения. Площадь большой фигуры при этом становится меньше, как показано штриховыми линиями на рис 17, *а*. При дилатации на изображении добавляются все точки, у которых хотя бы одна соседняя точка лежит внутри фигуры. При этом почти восстанавливается первоначальный размер фигуры, по две малые фигуры и «мостик» в большой не восстанавливаются (рис. 17, *б*). Такая последовательность преобразований называется «раскрытием» фигуры. Если первым шагом будет дилатация, а вторым — разложение (рис. 17, *в* и *г*), то «мостик» сохраняется и такая последовательность операций называется «закрытие» фигуры.

Очевидно, что эти преобразования позволяют удалить псевдоизображения малых частиц или перекрытие фигур, возникающих из-за собственного шума автоматических анализаторов изображений или выделить нужную информацию из изображения. Применение последовательных операций разложения и дилатации позволяет проводить распознавание и счет отдельных частиц и стыков зерен [192]. Стереологические аспекты математической морфологии обсуждены в работе [252]. Принципы математической морфологии чрезвычайно полезны в тех случаях, когда относительные изменения в микроструктуре должны быть описаны количественно, тогда как в случаях, когда есть физическая модель микроструктурных изменений, предпочтительнее стереологические параметры для описания микроструктуры.

4.4. ПРОЧИЕ АСПЕКТЫ ОПИСАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

В общем случае несколько параметров, характеризующих геометрию микроструктуры многофазного материала, или их комбинации необходимы для полного описания структуры материала. Такие комбинации параметров были предложены для изучения эволюции микроструктуры (например, при спекании, см. рис. 16) или для получения эмпирических соотношений между микроструктурой и механическими свойствами материала (например, при исследовании литых и отожженных алюминиевых сплавов [205], карбидов при цементации [85] или спекании стали [88]). Кроме вышеприведенных примеров успешное применение методов количественного анализа геометрии микроструктуры представлено в многочисленных работах [83, 86, 94, 135, 161, 171, 201, 202, 232]. Однако следует отметить, что часто количественный анализ изображений проводился не для решения конкретной материаловедческой проблемы, а для демонстрации возможностей новой методики или нового прибора. Исходя из достигнутого уровня количественного анализа изображений, количественные характеристики микроструктуры могут применяться непосредственно для понимания поведения материалов при их производстве и применении.

Глава 26. МИКРОСТРУКТУРА

Г. Глейтер (*H. Gleiter* — Abteilung Werkstoffphysik
und Werkstofftechnologie
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken, BRD)

1. ВВЕДЕНИЕ

Микроструктура кристаллических материалов определяется типом, структурой, формой, расположением фаз и (или) дефектов решетки, которые в большинстве случаев не являются термодинамическими равновесными.

В первой части этой главы обсуждаются различные типы дефектов решетки, образующие микроструктуру (элементы микроструктуры). Вопросы, касающиеся формы, расположения, кристаллической структуры фаз, рассмотрены в гл. 9, 13—15, 18. Во второй части главы основное внимание уделяется вопросам динамики микроструктуры.

2. ЭЛЕМЕНТЫ МИКРОСТРУКТУРЫ

2.1. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ДИСЛОКАЦИИ И ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ

Точечные дефекты, дислокации и дефекты упаковки являются важнейшими элементами микроструктуры большинства материалов. Строение и свойства этих дефектов обсуждаются в гл. 25 и 26.

2.2. ВЫСОКОУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

2.2.1. Равновесная структура

Контроль и регулирование размера зерен в поликристаллическом материале является одним из наиболее широко распространенных методов воздействия на свойства материала. Поэтому исследованию структуры и свойств границ зерен уделяется большое внимание. Современное состояние теории границ зерен изложено в обзорах [16, 17, 72]. В настоящий момент существуют две группы моделей строения границ зерен: первая — дислокационные или дисклинационные модели, вторая — модели решеток совпадающих узлов (РСУ). Эта классификация в некоторой степени условна, так как существуют гибридные модели, объединяющие в себе элементы моделей обеих групп.

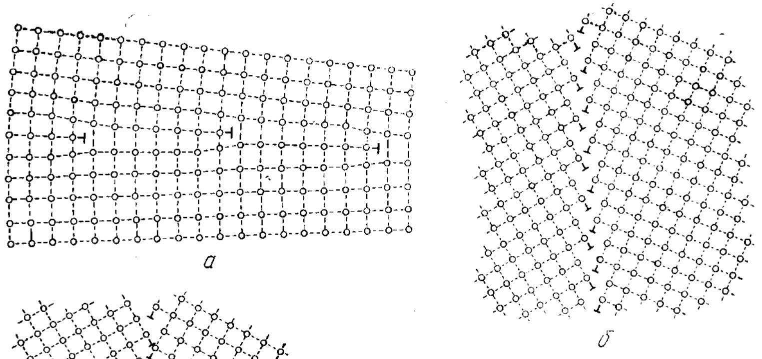
Дислокационные и дисклинационные модели

Идея моделирования большеугловой границы рядом плотноупакованных дислокаций (рис. 1, *б*), высказанная в работе [173], является расширением модели малоугловых границ (рис. 1, *а*) на большеугловые. Если дислокации однородно распределены в плоскости границы, то предполагают, что энергия границы в этом случае минимальна и равна суммарной энергии полей напряжений от дислокаций. Поля напряжений распространяются вглубь решеток обоих соприкасающихся кристаллов на расстояния, сравнимые с расстоянием между дислокациями в массиве (принцип Сен-Венана). Минимальную энергию при этом имеет упорядоченный массив дислокаций. Упорядоченное расположение дислокаций возможно в том случае, когда расстояние между дислокациями кратно целому числу межплоскостных расстояний.

Для произвольных углов разориентировки границы (например, для угла наклона 60°) границу описывают как суперпозицию границы с однородным распределением дислокаций (в данном случае граница наклона в 53°, рис. 1, *б*) и малоугловой границы наклона, которая компенсирует разность углов наклона реальной границы и границы с однородным распределением дислокаций (в нашем случае разность равна 60 — 53 = 7°, рис. 1, *в*). Идея описания произвольной границы в виде суперпозиции высокоугловой границы с минимальной энергией и малоугловой, компенсирующей разность углов, получила распространение не только

в дислокационных моделях строения границ, но и в моделях, базирующихся на иных принципах.

Теория Рида—Шокли, которая является существенным вкладом в теорию границ раздела, тем не менее имеет два существенных недостатка. Во-первых, не учитываются особенности упругих полей вблизи центра дислокаций, ядро дислокаций исключается из рассмотрения с помощью соответствующих математических операций, обрезающих стремящиеся к нулю значения радиуса



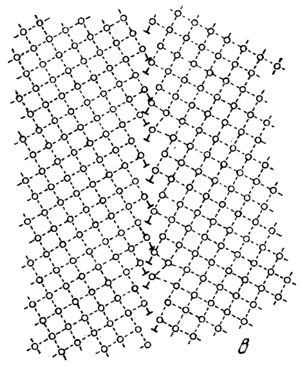


Рис. 1. Дислокационная модель симметричной границы наклона в простой кубической решетке:
а — малоугловая граница; *б* — высокоугловая (53°); *в* — 60-градусная граница

дислокационного ядра. Во-вторых, полностью пренебрегают взаимодействием дислокаций между собой в массиве, и, как следствие, поле такого ряда дислокаций представляется в виде линейной суперпозиции полей отдельных дислокаций.

Для устранения этих недостатков ядро дислокаций в границе зерна представляют либо пустым, не заполненным материалом [129], либо проводится учет нелинейности [68], либо материал в ядре дислокации рассматривается как область другой фазы, имеющей отличающиеся свойства [142]. Во всех трех перечисленных приближениях взаимодействие между ядрами дислокаций становится доминирующим, если расстояние между дислокациями в массиве сравнимо с размерами ядра дислокации. При увеличении числа дислокаций в массиве ядра могут слиться, образуя сплошной объем из материала ядер дислокации — так называемые делокализованные дислокации. В этом случае применять дислокационные модели для описания строения границы следует с большой

осторожностью, так как во всех дислокационных моделях предполагается явно или неявно, что дислокации локализованы и их свойства подобны свойствам одиночных дислокаций.

Для преодоления трудностей, связанных с дислокационным описанием границы раздела, была предложена дисклинационная модель [182]. Преимуществом этой модели является замена часто неизвестного вектора Бюргерса дислокаций в границе известным вектором вращения вокруг общей для обоих кристаллов оси. Возможно также рассмотрение границы как массива пор и (или) асим-

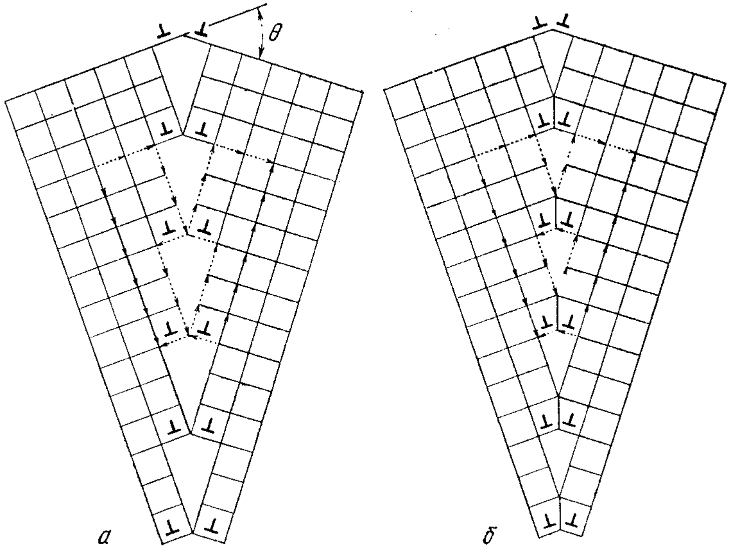


Рис. 2. Симметричная граница наклона (36,9°) в нерелаксированном состоянии (*а*) и после частичной коалесценции пор (*б*)

метричных трещин с поверхностными дислокациями [139]. Поверхностные дислокации вводятся для уменьшения напряжений из-за несоответствия решеток на поверхности пор. Граница, показанная на рис. 2, *а*, свободна от упругих искажений и состоит из больших пор, которые в свою очередь имеют довольно большую энергию поверхности раздела. Поверхностная энергия может быть сокращена сближением решеток (рис. 2, *б*), но при этом возрастает энергия искажений решеток. Для того, чтобы поверхность пор была свободна от напряжений, необходимо ввести в границу массив диполей поверхностных дислокаций. Энергия границы теперь может быть вычислена путем определения равновесной конфигурации поверхностных дислокаций в границе при условии минимума напряжений. Вычисления показывают, что минимальную энергию имеет в этом случае граница, в которой зернограничные дислокации расположены в плоскости границы, что поддерживает идею о делокализации дислокаций в границе. Следовательно,

модели строения границ зерен, использующие «обычные» дислокации решетки, должны употребляться с осторожностью. Как показал расчет строения границы зерна на ЭВМ, важнейшим способом уменьшения энергии границы являются релаксационные процессы в границе зерна и, по-видимому, дислокационная модель может быть улучшена введением в нее этого релаксационного механизма.

Развитием кристаллографического подхода в теориях строения поверхностей раздела явилась разработка теории нуль решетки [27]. Цель этой теории — создание математического аппарата для вычисления структуры, расположения и величины разрешенных векторов Бюргерса дислокаций в границе зерна. Согласно этой теории все поверхности раздела упорядочены. Теория является геометрической по своей сущности и включает в себя концепции сдвиговых трансформаций и решеток совпадения. Следуя ранним идеям дислокационной модели (см. рис. 1), граница между двумя кристаллами имеет структуру с низкой энергией при определенных ориентационных соотношениях. Эта низкоэнергетическая граница состоит из массива близко расположенных дислокаций (массив первичных дислокаций). Любое отклонение от этой низкоэнергетической ориентации аккомодируется сеткой так называемых вторичных дислокаций. Например, для границы на рис. 1 первичные дислокации — это равномерно распределенные дислокации в низкоэнергетической структуре, показанной на рис. 1, *б*. Вторичные дислокации — это избыточные дислокации (рис. 1, *в*), требуемые для компенсации отклонения в 7° угла наклона реальной границы от низкоэнергетической.

Для развития математического аппарата, позволяющего вычислять параметры дислокационного массива для любой границы, рассмотрим две взаимопроникающие кристаллические решетки с различной ориентацией и не обязательно с тем же типом структуры решеток. Если в обеих решетках разрешены все возможные трансляции, то в общем случае узлы решеток не совпадают. Тем не менее концепцию совпадения решеток можно использовать, если точки совпадения определим как точки, имеющие кристаллографически одинаковое положение в обеих решетках. Все точки, имеющие одни и те же координаты в соответствующих кристаллических решетках, а также пространство между такими точками, например центр ячейки, в котором может и не быть атома, называются нуль-точками. Они могут образовываться внутри двух взаимнопроникающих кристаллических решеток нуль-направления и нуль-плоскости. Если мы имеем две решетки — *1* и *2*, соответствие точек между ними можно записать в виде

$$\vec{X}^{(2)} = A\vec{X}^{(1)}, \qquad (1)$$

где $\vec{X}^{(2)}$ и $\vec{X}^{(1)}$ — векторы, записанные в координатах решеток *2* и *1* и характеризующие одну и ту же точку в пространстве; A —

матрица преобразования одной решетки в другую. Очевидно, что точка в решетке 2 с координатами $\vec{X}^{(2)}$ совпадает с эквивалентной точкой в решетке 1, если разница между $\vec{X}^{(2)}$ и $\vec{X}^{(1)}$ равна нулю или трансляционному вектору $\vec{b}$ решетки 1:

$$\vec{X}^{(2)} - \vec{X}^{(1)} = \vec{b}. \qquad (2)$$

Выражая $\vec{X}^{(1)}$ через $\vec{X}^{(2)}$ из уравнения (1), получим

$$(I - A^{-1})\,\vec{X}^{(2)} = \vec{b}, \qquad (3)$$

где I — единичная матрица.

Все векторы $\vec{X}^{(2)}$, удовлетворяющие уравнению (3), в соответствии с определением характеризуют нуль-точки. Если обозначить нуль-точки вектором $\vec{X}^{(0)}$ соответствующей нуль-решетки, то уравнение (3) можно записать в виде

$$(I - A^{-1})\,\vec{X}^{(0)} = \vec{b}. \qquad (4)$$

Вектор $\vec{X}^{(0)}$ может быть определен из уравнения (4), если детерминант $|I - A^{-1}| \neq 0$:

$$\vec{X}^{(0)} = (I - A^{-1})\,\vec{b}^{(l)}. \qquad (5)$$

Уравнение (4) есть обобщенная формула Франка [61]. Ячейки Вигнера—Зейтца могут быть сконструированы вокруг точек нуль-решетки, и области плохого соответствия в этом случае будут стенками ячеек, отделяющими соседние точки в нуль-решетке. Пересечение границы зерна со стенкой ячейки нуль-решетки определяет местонахождение первичной дислокации, и вектор, соединяющий два соответствующих вектора трансляции $\vec{b}$, является вектором Бюргерса дислокации.

Не все детали теории нуль-решетки могут быть подробно разработаны, но с ее помощью хорошо описывается структура низкоэнергетической границы. Ниже будет рассмотрен метод выбора матрицы преобразования A, так как она может быть образована множеством способов, каждый из которых дает свою нуль-решетку. Реально наблюдаемые дислокационные структуры, например граница вращения ⟨110⟩ в золоте, могут соответствовать разным матрицам преобразования A. Наилучший вариант матрицы преобразования тот, который дает максимальный объем нуль-решетки. Таким образом минимизируется число дислокаций в границе, которое в дальнейшем еще уменьшается, если плоскость границы проходит через множество точек нуль-решетки. Пример детально разработанной нуль-решетки приведен в обзоре [188]. Если ориентационное соотношение между двумя кристаллами слегка изменяется (т. е. матрица преобразований изменяется от A до A'),

то периодичность нуль-решетки утрачивается. Если матрица преобразований A дает границу с низкой энергией, то более предпочтительно сохранить нуль-решетку, соответствующую матрице A, и скорректировать несоответствие введением сетки вторичных дислокаций. Векторы Бюргерса таких дислокаций могут быть вычислены с использованием того же подхода, как было продемонстрировано выше, если предположить, что вторичные дислокации являются совершенными дислокациями по отношению к периодической структуре низкоэнергетической границы, т. е. границе, соответствующей матрице преобразования A. По аналогии с нуль-решеткой, ансамбль возможных векторов Бюргерса вторичных зернограничных дислокаций образует новую полную решетку наложений (ПРН).

Если реальная матрица преобразования между двумя решетками (1 и 2) есть A', а матрица A соответствует низкоэнергетической границе между ними, то разница между ними $AA' = B$ аккомодируется вторичными дислокациями. Основное уравнение для векторов ПРН в этом случае будет

$$(I - B^{-1})\,\vec{X}^{(02)} = \vec{d}^{(\text{ск})},$$

где $\vec{d}^{(\text{ск})}$ — вектор ПРН, соответствует вектору трансляции $\vec{b}$ в уравнении (4); $\vec{X}^{(02)}$ — вектор «вторичной» нуль-решетки между нуль-решеткой для низкоэнергетической границы с матрицей A и реальной, близкой к ней нуль-решетки с матрицей A'.

Эта теория, геометрическая по своей природе, не дает информации о структуре первичных и вторичных дислокаций. Общее условие для образования локализованных (первичных или вторичных) дислокаций состоит в том, что уменьшение энергии, обусловленное релаксационными процессами вокруг нуль-элементов, равно или больше, чем энергии, требуемой для образования поля напряжений дислокаций. В противном случае несоответствие остается делокализованным, и применение дислокационных моделей ограничивается из физических соображений.

Вопрос о том, в какой степени все границы зерен могут быть представлены в виде суперпозиции низкоэнергетической границы и сетки вторичных дислокаций, рассмотрен в обзоре [75], в котором указывается, что пока существует относительно немного примеров, в которых появились предсказанные дислокационные структуры. Это может объясняться делокализацией дислокаций в границе. Подтверждением этого эффекта явилось наблюдение дислокационной структуры поверхностей раздела между фазами α и β в латуни [117]. Если плоскости {110} в β-фазе приблизительно параллельны плоскостям {111} α-фазы, то образуется дислокационная сетка, легко объяснимая с помощью кристаллографической теории.

Однако, если кристаллы слегка развернуты относительно этой ориентации, то дислокационная сетка не образуется из-за делока-

лизации дислокаций. Следовательно, делокализация несоответствия на стенках ячеек может существовать даже тогда, когда расстояния между дислокациями велики по сравнению с периодами решеток. Эффекты этого рода приводят к некоторой путанице, так как в чисто геометрическом смысле дислокации несоответствия всегда присутствуют в том случае, когда они необходимы из геометрии, а из физических соображений следует, что дислокации появляются при наличии дальнодействующего поля напряжений и присутствуют только тогда, когда они локализованы.

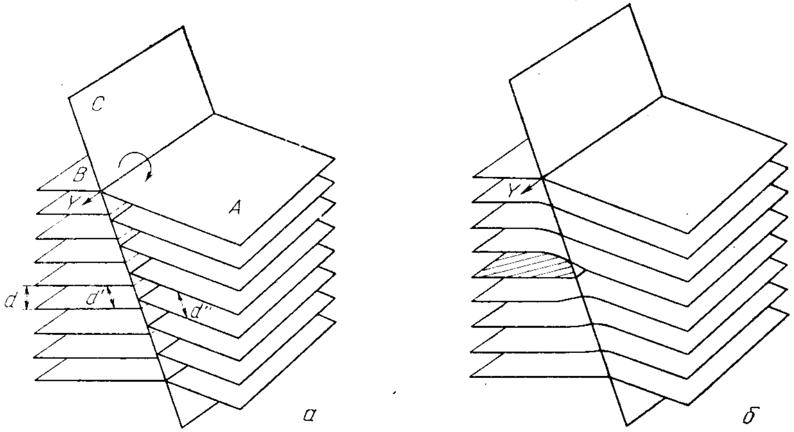


Рис. 3. Схема строения границы между двумя семействами плоскостей (A и B), слегка развернутых относительно оси y: a — d' и d'' — проекции межплоскостных расстояний в семействах плоскостей на плоскость границы C; $б$ — при выполнении условия $d' = d''$ происходит совпадение плоскостей на границе. При релаксации генерируется массив краевых дислокаций с дислокационной линией вдоль направления y, обеспечивающих соответствие плоскостей на границе [171]

Эта проблема тесно связана с моделью совпадающих плоскостей в границе. В некоторых случаях на микрофотографиях высокоугловых границ, полученных с помощью электронного микроскопа, видны упорядоченные массивы дислокаций, хотя угол разориентации границы был далек от ориентационного соотношения, обеспечивающего хорошее соответствие решеток. Наблюдаемые в эксперименте расстояния между дислокациями и ориентация дислокационных линий хорошо согласуются с идеей, что семейства плоскостей соседних зерен стыкуются на плоскости границы таким образом, что их следы на границе до некоторой степени совпадают (рис. 3). Эти наблюдения дали возможность в работе [170] высказать предположение, что это совпадение определенных плоскостей является важным параметром, определяющим структуру поверхности раздела. Существование совпадающих плоскостей в границах между фазами было подтверждено исследованиями с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа [81].

Островковая модель

Идея моделирования структуры границ зерен в виде областей (островков) хорошего и плохого соответствия была предложена Моттом в работе [154] без уточнения характеристик атомной структуры. Количественная сторона модели была разработана в работе [66], согласно которой граница зерна состоит из областей хорошего соответствия кристаллических решеток зерен, разделенных каналами вакансий. Островки хорошего соответствия в виде микрофасеток наблюдались с помощью полевого ионного микроскопа. Размер фасеток составлял 5—50 атомных диаметров.

Модели решеток совпадающих узлов

Первой попыткой связать кристаллографические параметры границы — структуру решетки кристаллов, образующих границу, ориентационное соотношение между двумя кристаллами — с расположением атомов на поверхности раздела была сделана Кронбергом и Вильсоном в работе [122], которые применили концепцию решетки совпадающих узлов (РСУ), предложенную ранее независимо несколькими исследователями, для создания модели строения границы зерна. Пример решетки совпадающих узлов показан на рис. 4. Атомы, показанные заштрихованными кружками, занимают совпадающие узлы в обеих решетках, если решетки продолжать далее по обе стороны от границы. Очевидно, что плотность и расположение таких атомов, образующих решетку совпадающих узлов, зависит от ориентационного соотношения между решетками кристаллов. Ориентационные соотношения, дающие большое число совпадающих узлов, называют специальными ориентационными соотношениями, а соответствующую границу — специальной границей.

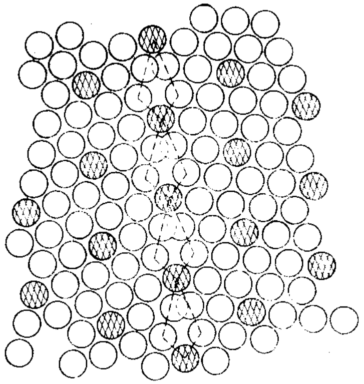


Рис. 4. Модель решетки совпадения для границы наклона 18° между двумя гексагональными решетками. Атомы решетки совпадения заштрихованы. Граница между кристаллами показана пунктирными линиями

В 1964 г., через два десятилетия, концепция решеток совпадающих узлов была применена для описания произвольных границ путем соединения с дислокационной моделью [33]. Было предложено, что границы между кристаллами с ориентациями, отличными от специальных, состоят из областей с атомами в узлах совпадения, разделенных дислокациями несоответствия. Угол наклона границ учитывался предположением, что границы образуются вдоль

плоскостей, имеющих высокую плотность совпадающих узлов для уменьшения несоответствия. Границы, расположенные под углом к плоскостям с большим числом совпадающих узлов, будут иметь ступеньки вдоль этих плоскостей. В последнее время концепция РСУ была применена для описания поверхности раздела границы между двумя кристаллами с разориентацией вблизи «хорошего совпадения».

Таким образом, совпадение узлов имеет место только для определенных плоскостей в границе. Отклонение опять компенсируется

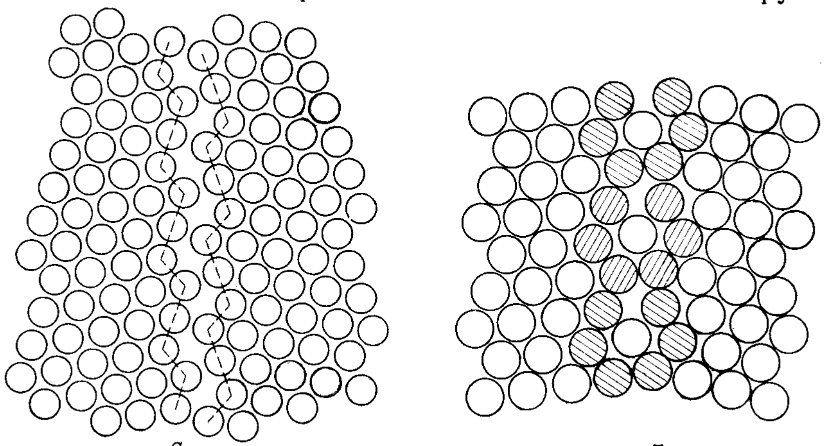


Рис. 5. Структура границы, приведенной на рис. 4, после релаксации в виде жесткого сдвига двух гексагональных решеток (*а*) и после релаксации отдельных атомов в позиции с минимальной энергией (*б*)

введением дислокационной сетки. При развитии атомных моделей строения границы зерна основное внимание уделяется двум проблемам: описанию строения границ с низкой энергией и развитию общей кристаллической теории строения границ зерен. Поскольку современное состояние кристаллографических теорий было обсуждено в предыдущем разделе, рассмотрим атомные модели строения низкоэнергетических границ.

Концепция атомов, занимающих совпадающие узлы, была подвергнута сомнениям в работах по расчету на ЭВМ атомной структуры границы зерна [208], так как было показано, что два кристалла, образующих границу, должны испытывать релаксационный сдвиг в виде сдвига жестких сфер от позиции, требуемой для образования решетки совпадения (рис. 5, *а* и *б*). Этот вывод был подтвержден в более позднее время как в работах по расчету строения границ на ЭВМ, так и в экспериментальных работах.

Физическая причина релаксации путем жесткого сдвига может быть понята из рассмотрения рис. 4 и 5. На рис. 4 показана структура границы, предсказываемая моделью решетки совпадения. Видно, что существуют близко и далеко расположенные пары

атомов, повышающие энергию такой границы. Энергия границы может быть уменьшена сдвигом кристаллов без вращения так, чтобы «холмы» на поверхности одного кристалла совпали с «долинами» на поверхности другого (рис. 5, *а*), а также последующей релаксацией отдельных атомов в позиции с минимальной энергией (рис. 5, *б*). Существование такого релаксационного механизма позволило Чалмерсу и Глейтеру предположить, что периодичность строения границы, а не совпадение узлов, является важнейшим физическим параметром.

Для объяснения строения границы с низкой энергией (рис. 5, *б*) было предложено существование малых структурных ячеек с атомной плотностью, сравнимой с плотностью совершенной решетки. Развивая концепцию Бишопа и Чалмерса [24], в работе [38] было предложено, что низкоэнергетические границы состоят из одного типа структурных ячеек, а структуру границы с высокой энергией можно установить из простого правила в виде смеси структурных единиц ближайших границ с низкой энергией. Эта концепция получила подтверждение из детального расчета строения границ в меди [193]. Кроме того, описание границы в виде смеси структурных ячеек с совершенной структурой соответствует моделям, вводящим зернограничные дислокации.

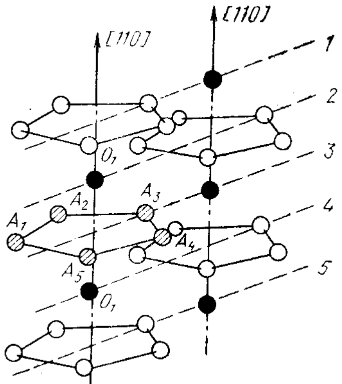


Рис. 6. Схема расположения атомов в 40° ⟨110⟩ границе наклона в вольфраме, полученная на основе наблюдений в полевом ионном микроскопе. Указано положение общей для двух зерен оси наклона ⟨110⟩:

1—5 — последовательные слои в границе; A_1—A_5 — положение атомов в полиэдрических кольцах, предложенных в работе [169]

Модель полиэдров

В модели полиэдрических ячеек получила развитие концепция, описывающая расположение атомов в границе зерна в терминах плотноупакованных групп атомов, аналогичных группам, существующим в аморфных системах. Идея сравнения расположения атомов в границе зерна с расположением атомов в аморфных системах, была высказана в работе Потапова [169], в которой исследовалась трехмерная атомная структура границы зерна в вольфраме при помощи полевого ионного микроскопа. Было установлено, что граница состоит из периодически расположенных колец, образованных пятью атомами с центральным атомом между ними (рис. 6). На основе этих наблюдений было сделано заключение, что граница зерна может быть представлена в виде групп атомов, существующих в аморфных материалах. Несколько позднее подоб-

ная детально разработанная модель строения границы была предложена в работах Эшби [14] и Понда [168]. На рис. 7 показана схема строения границ наклона между гранецентрированными кристаллами на основе полиэдрических ячеек.

Сравнение структуры границы и аморфного материала показывает, что полного соответствия в положениях атомов нет, так как атомы на границе не имеют таких возможностей для релаксации, как в аморфном материале.

Кроме того, по обе стороны границы существует упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке, тогда как в аморфном материале такой ситуации нет. Влияние расположения атомов вне границы на ее строение установлено эксперимен-

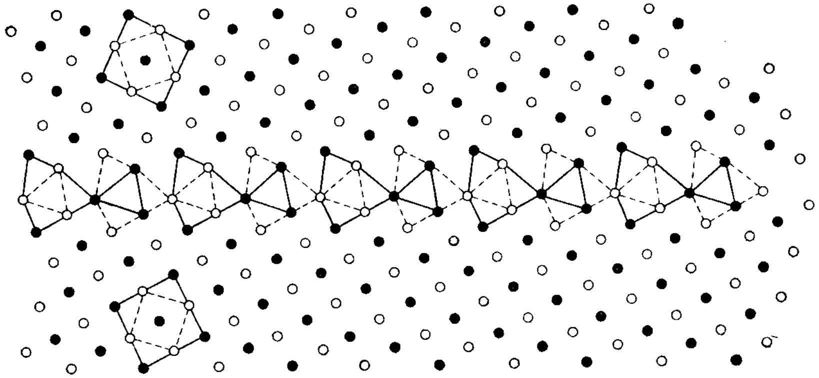


Рис. 7. Структура 36,9° < 100 > границы наклона между гранецентрированными кристаллами на основе модели полиэдрических ячеек

тально. Так, измерения с помощью позитронной аннигиляции [40] и эффекта Мессбауэра [163] показали, что упаковка атомов в границе зерна отличается от упаковки в аморфном материале.

Недостатком всех существующих моделей является пренебрежение электронными свойствами границы. Исследование низкоэнергетических границ в металлах с одинаковой кристаллической решеткой, но с различной электронной структурой позволило разделить все низкоэнергетические границы на две группы: «электронно-чувствительные» и «электронно-нечувствительные». Эти различия были объяснены разным расположением атомов в границе. Если расположение атомов подобно расположению в кристаллической решетке (двойниковые границы), то энергия границы низкая, вклад энергии электронов проводимости в энергию границы незначителен. Однако для границ со сложной атомной структурой электронный вклад в энергию границы является решающим, так что изменение в электронном состоянии, например изменение энергии Ферми, влияет на свойства границы. Вычисления в рамках модели свободных электронов показали, что дефицит положительного заряда, связанный с присутствием границы зерна, дает наибольший вклад в энергию границы [180].

Кроме того, следует отметить, что при обсуждении строения границы зерна мы пренебрегали влиянием температуры, давления и прочих параметров на ее структуру. Исследование миграции границ, скольжения по границам и определение энергии границы в зависимости от температуры и давления дало возможность предположить существование структурных фазовых превращений на границе зерна, подобно хорошо известным фазовым превращениям на свободной поверхности. Были предложены два типа фазовых превращений: переход между различными упорядоченными структурами на границе [70] и превращение порядок—беспорядок [114].

Обсуждаемые модели описывали в основном границы зерен в металлах. В последнее время были получены данные [60, 192], подтверждающие, что с помощью аналогичных моделей могут быть описаны границы зерен в кристаллах с ионной, ван-дер-ваальсовой и ковалентными связями.

Относительно мало известно о корреляции между атомной структурой границы зерна и сегрегацией растворенных атомов на ней. Измерение охрупчивания границ зерен из-за сегрегации [177] позволило предположить, что распределение растворенных атомов на границе или в ее окрестности и их концентрация на поверхности раздела зависят от структуры границы. Для низкоэнергетических границ (границ с хорошим соответствием) их обогащение было минимальным. На границах с плохим совпадением решеток концентрация примесей увеличивается. Эти дополнительно растворенные атомы присутствуют на границе в виде облаков вокруг собственных зернограничных дислокаций, требуемых для отклонения от структуры с низкой энергией.

2.2.2. Неравновесная структура

Структура границ после деформации, закалки и т. д. отличается от их структуры в равновесных материалах. Ниже обсуждаются два основных типа дефектов, возникающих в неравновесных системах.

Точечные дефекты

В границах с хорошим атомным соответствием структура вакансий (см. например, работу Глейтера [71]) может быть описана в виде пустот, окруженных полем смещений, которое распространяется в решетку кристалла на несколько межатомных расстояний, — локализованная вакансия (рис. 8, *а*). Второй тип вакансионной структуры был найден в границах с относительно плохим атомным соответствием (рис. 8, *б*). В этом случае вокруг вакансии возникают большие смещения атомов, которые распространяются на расстояния, намного превышающие межатомные расстояния, — делокализованная вакансия. Существование двух типов вакансионных структур в границе зерна может быть понято в терминах

межатомных сил. Если удаляется атом из границы с плохим атомным соответствием, то равновесие сил в области, окружающей этот атом, нарушается, и атомы в этой области стремятся занять положение нового равновесия. Смещение этих атомов нарушает равновесие в соседних с ними областях и, таким образом, смещения распространяются на большие расстояния от границы. Такой

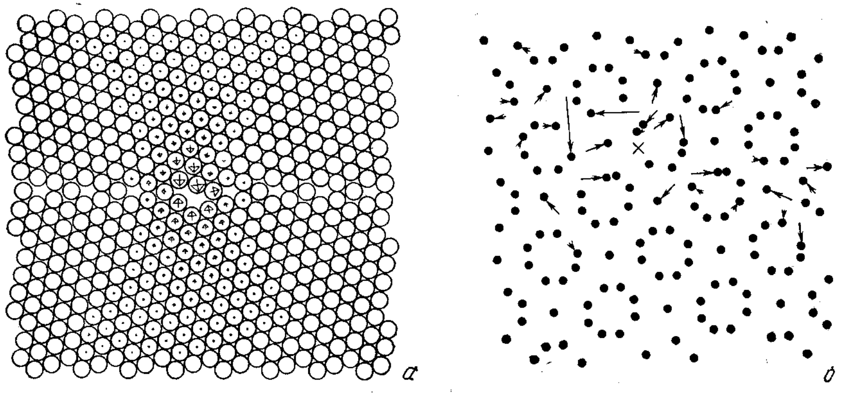


Рис. 8. Типы вакансионных структур:
а — атомная структура вакансии в границе зерна, представленной на рис. 5, *б* (расчет на ЭВМ). Стрелки указывают смещения атомов, происходящие при образовании вакансии в границе. Наибольшие и наименьшие стрелки соответствуют смещению в 25,5 и 0,64 % межатомного расстояния; *б* — поле смещений вокруг вакансии в 36,9° <001> в границе кручения в объемноцентрированной решетке вольфрама. Плоскость рисунка совпадает с плоскостью границы, решетка кристалла выше и ниже плоскости границы не показана. Стрелки указывают смещение атомов при образовании вакансии в точке, отмеченной крестиком [34]

цепной релакции распространения смещений не происходит при образовании вакансии в границе с хорошим соответствием, так как разупорядочивание совершенной структуры на большие расстояния требует значительных затрат энергии по сравнению с разупорядочением несовершенных структур.

Дислокации

Структура дислокаций, которые не являются частью равновесной структуры границы (внешние или сторонние дислокации), имеет большое значение для понимания процессов рекристаллизации, высокотемпературной деформации, отжига радиационных дефектов. Сторонние зернограничные дислокации могут возникать, например, если дислокации скольжения встречаются с границей зерна при пластической деформации. Эти дислокации могут взаимодействовать с собственными дислокациями, которые уже существовали в структуре равновесной границы (см. 2.2.1). Для объяснения строения сторонних зернограничных дислокаций было предложено несколько моделей.

Дислокационная модель Боллмана [27] описывает внешние зернограничные дислокации во всех типах границ в терминах ПРН-дислокаций. Дислокации решетки, входящие в границу, могут диссоциировать на зернограничные дислокации, векторы

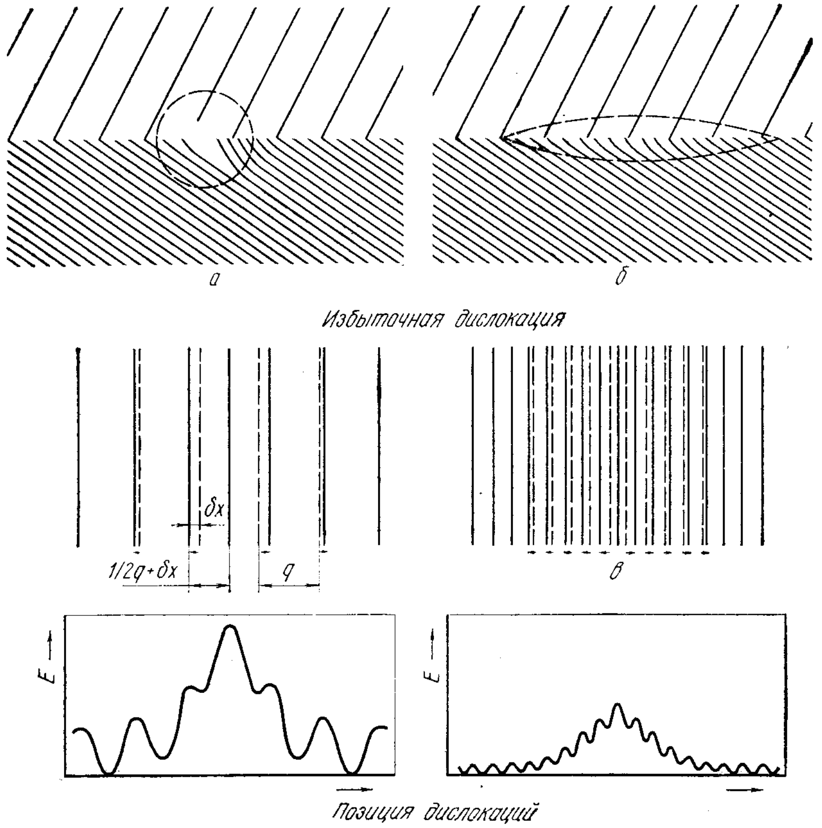


Рис. 9. Схема структуры локализованных (*а*) и делокализованных (*б*) зернограничных дислокаций и распределение поля упругих напряжений избыточной дислокации при добавлении ее в систему параллельных дислокаций с тем же вектором Бюргерса:
а, б — штриховыми линиями указан приблизительный размер дислокационного ядра; для упрощения показана система плоскостей решетки соседних кристаллов образующих границу; *в* — сплошными линиями отмечено положение избыточной дислокации и конечные положения дислокаций; штриховыми — первоначальные положения дислокаций

Бюргерса которых определяются векторами примитивной ПРН-решетки. Движущей силой для такой диссоциации является сокращение упругой энергии, связанной с дальнодействующим полем напряжений от дислокаций.

Модель делокализации ядер дислокаций [68] предполагает, что структура внешних зернограничных дислокаций зависит от

строения границы. В низкоэнергетических границах объединение внешних зернограничных дислокаций происходит путем дислокационной реакции, описанной в предыдущих разделах. Для высокоэнергетических границ предложена реакция размытия дислокационных ядер в плоскости границы (рис. 9, *а* и *б*). Физическая причина размытия ядра внешней зернограничной дислокации заключается в уменьшении энергии дальнодействующего поля напряжений от таких дислокаций. Если зернограничная дислокация вводится в границу с высокой энергией, делокализация ядер дислокаций незначительно изменяет энергию границы, так как исходная структура границы уже была высокоэнергетической. Плотность энергии в ядре такой границы порядка величины скрытой теплоты плавления, что является верхним пределом энергии границы. Поэтому введение добавочных дислокаций не увеличивает существенно энергию границы. Увеличение размера дислокационного ядра сокращает энергию дальнодействующего поля напряжений без увеличения энергии границы. Поэтому полная энергия системы, состоящая из суммы энергий дислокаций и энергии границы до введения в нее дислокаций, уменьшается, если ядро дислокаций размывается в плоскости границы.

Основная идея модели распределения деформаций, разработанной Гортоном [99], заключается в следующем. Избыточные дислокации, вводимые в границу, будут отталкивать соседние дислокации решетки, и если они могут перемещаться в некоторых пределах, будут изменять расстояние между ними. Таким образом, расстояние между дислокациями изменится от q до $q/2 + \delta x$, где δx — смещение дислокации решетки при введении избыточной дислокации (рис. 9, *в* и *г*). Группа смещенных дислокаций, включая введенную дислокацию, теперь представляет стороннюю дислокацию. Если аккомодация проходит интенсивно, то поле напряжений сторонней дислокации будет размываться на большую площадь, и дислокационная линия первичной избыточной дислокации будет также размываться.

2.3. МАЛОУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Малоугловые границы являются поверхностями раздела между кристаллами, ориентация которых отличается на несколько градусов. В настоящее время достоверно установлено, что границы этого типа состоят из периодической, двухмерной сетки дислокаций, разделенных упруго деформированными областями, свободными от дефектов (см. рис. 1, *а*). Как обсуждалось в разделе 2.2, физической причиной образования малоугловых границ является взаимное уничтожение дальнодействующих полей напряжений от отдельных дислокаций. Общие кристаллографические соотношения между разориентацией решеток и расположением дислокаций в малоугловой границе сформулированы Франком [61] и более детально в модели нуль-решетки. Однако реальная дислокацион-

ная структура может быть более сложной, в особенности из-за диссоциации дислокаций и изменений в ядрах дислокаций. Такие процессы являются общей особенностью малоугловых границ в материалах с низкой энергией дефектов упаковки [31].

Образование малоугловой границы из неупорядоченного массива дислокаций можно понять из взаимодействия полей напряжений от дислокаций. Напряжения на краю дислокационной стенки P (рис. 10) притягивают соседние краевые дислокации,

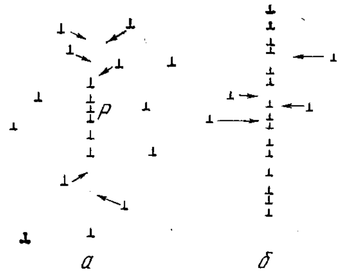


Рис. 10. Формирование малоугловой границы из разупорядоченного массива дислокаций. Дислокационная стенка P притягивает окружающие дислокации (*а*) и объединяясь с ними, образует малоугловую границу (*б*)

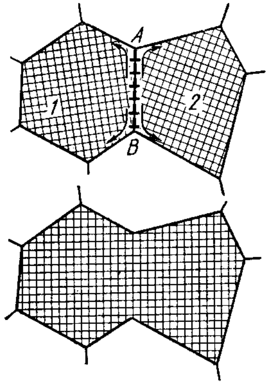


Рис. 11. Миграция и структурные изменения малоугловой границы. Дислокации, образующие границу AB, поглощаются границами, окружающими зерна *1* и *2*, при перемещении вдоль границ, как показано стрелками. Перемещение дислокаций приводит к взаимному вращению субзерен *1* и *2* до положения одинаковой ориентации

которые присоединяются к краю стенки, и таким образом дислокационная стенка растет. Аналогично субграница притягивает соседние отдельные дислокации [150]. Для объяснения миграции и изменения строения дислокационных стенок предложены три механизма. Консервативное движение малоугловых границ возможно, если плоскости скольжения всех дислокаций параллельны. В двух других случаях миграция осуществляется как скольжением, так и переползанием дислокаций.

Предложены два типа механизмов переползания. Дислокации соседних малоугловых границ могут сливаться в одну дислокационную стенку путем скольжения и переползания вдоль границы (рис. 11) [101]. Второй механизм предполагает одновременное движение индивидуальных зернограничных дислокаций путем испускания или поглощения вакансий [6, 67].

Малоугловые границы образуются при холодной деформации, рекристаллизации, полигонизации, ползучести (см. гл. 22, 23, 27, 28). Расположение границ и их дислокационное строение

зависят от следующих параметров: величины, скорости и амплитуды деформации, величины напряжений, энергии дефектов упаковки, концентрации твердого раствора и дисперсности частиц второй фазы. Соотношение между этими параметрами и образующейся дислокационной структурой обсуждается в работе [147].

2.3.1. Специальные типы дислокационных стенок

Кроме дислокационных стенок между кристаллами, незначительно различающимися в ориентации (малоугловые границы), для описания микроструктуры материала важны два других вида дислокационных стенок. Первый — дислокационные стенки, отделяющие двойники деформации от недеформированной матрицы, второй — стенки между мартенситной фазой и окружающей ее распадающейся фазой. Оба типа поверхностей раздела в этих случаях состоят из дислокаций, но их строение отлично от строения стенок малоугловых границ.

2.4. МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Энергия межфазной границы зависит от многих параметров, например несоответствия параметров решеток, типа атомной связи между и внутри фаз, размера и формы кристаллов и т. д. Множество моделей, предложенных для анализа межфазных границ, учитывают только одно или несколько из этих параметров и поэтому имеют ограниченное применение. При этом любое сравнение между моделью строения межфазной границы и экспериментальными результатами предполагает, что достигнуто равновесие на межфазной границе. Очевидно, что существует ограниченное число экспериментов, в которых такое равновесие достигалось. Поскольку миграция межфазных границ и потеря когерентности являются динамическими процессами, контролируемыми кинетикой и природой границы раздела, а не термодинамикой, то любое соответствие между экспериментом и теорией может быть случайным.

Большая часть моделей строения межфазных границ была сконструирована по аналогии с моделями границ зерен, подробно рассмотренных нами в предыдущих разделах.

2.4.1. Модель совпадения

Модель совпадения предполагает хорошее соответствие решеток фаз, что эквивалентно требованию низкой энергии поверхности раздела. Хотя эта модель принимает во внимание только один параметр, тем не менее она успешно была применена для описания межфазных границ между кристаллами с одинаковым типом связи. В терминах этой модели строение межфазных границ определяется дислокациями несоответствия. Было предложено

несколько вариантов решения этой проблемы, все они используют аппарат модели нуль-решетки. Как было показано выше, на поверхности раздела обычно существуют три системы дислокаций несоответствия. Однако для трех плоскостей границы, лежащих параллельно парам единичных векторов нуль-решетки, предсказаны только две такие системы дислокаций несоответствия. Поэтому было предложено [28], что одна из трех возможных поверхностей является энергетически предпочтительной. Несколько чисто геометрических параметров было предложено для определения энергетически выгодных плоскостей раздела [52].

Сравнение энергии границы, определенной с помощью этих параметров и из эксперимента, показало [118], что следует соблюдать осторожность при использовании чисто геометрических параметров для определения энергии межфазной границы.

Другой подход к этой проблеме был сформулирован Олсоном и Коэном [160]. Они ввели понятие когерентности, определяя когерентную границу как границу, при пересечении которой плоскости и направления решетки изменяются непрерывно. Дискретное дислокационное описание границы, отличающейся от идеально когерентной, вводится с помощью уравнения Билби—Франка, определяющего количество дислокаций на границе раздела. Полученные результаты свидетельствуют, что когерентные и антикогерентные дислокации существуют в равновесной структуре межфазной границы. Когерентные дислокации корректируют деформацию решетки до величин, требуемых для сохранения непрерывности решеток обеих фаз на границе раздела (рис. 12) при различии межплоскостных расстояний. Когерентность может быть уменьшена введением антикогерентных дислокаций, которые дают инвариантную деформацию решетки и уменьшают энергию поля напряжений путем нейтрализации части поля напряжений от когерентных дислокаций (рис 12, *г*).

В серии статей Ааронсона с сотр. [175] теоретически и экспериментально изучено строение частично когерентных межфазных границ. На границе выполнялось условие параллельности плоскостей $\{111\}_{\text{г. ц. к.}}$ и $\{110\}_{\text{о. ц. к.}}$ и ось вращения была нормальна к этим плоскостям. Границы раздела этого типа состоят из областей хорошего атомного соответствия в широком интервале отношений параметров решеток. Увеличение когерентности происходит при образовании на поверхности раздела ступенек, хотя это приводит к отклонению плоскости габитуса от плоскостей $\{111\}$ в г. ц. к. решетке, но сопряжение плоскостей тем не менее происходит в соответствии с условием $\{111\}_{\text{г. ц. к.}} \parallel \{110\}_{\text{о. ц. к.}}$. Сеть дислокаций несоответствия расположена между областями когерентности. Они преобразуют остающиеся некогерентные области, лежащие между когерентными областями, в частично когерентные с концентрацией несоответствия вблизи ядер дислокаций несоответствия. Анализ векторов Бюргерса показал, что поверхности раздела с наилучшей когерентностью имеют дисло-

кации несоответствия с меньшими векторами Бюргерса. Следовательно, такие поверхности имеют наименьшую энергию. Вектор Бюргерса дислокации несоответствия лежит в плоскости сопряжения двух решеток.

Наиболее важное отличие вышеприведенной модели от модели Экоба и Ральфа [52] состоит в том, что в обсуждаемой модели когерентность межфазной границы принимается максимальной до того, как произойдет релаксация с образованием дислокационной

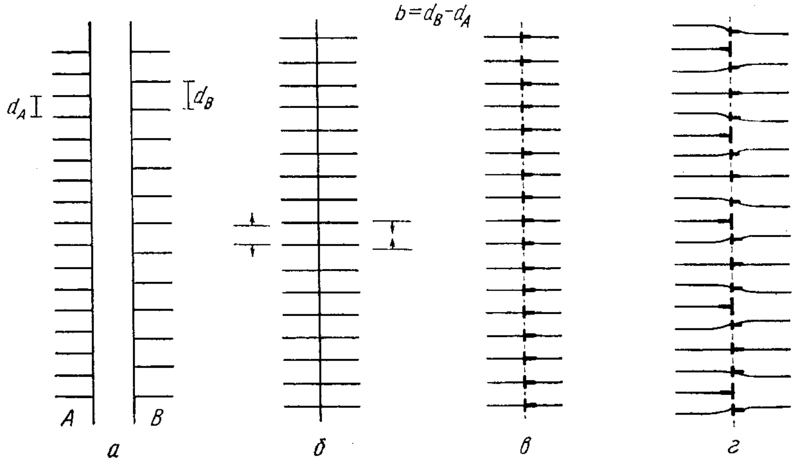


Рис. 12. Межфазная граница с одноосным несоответствием [160]:
а — два кристалла *A* и *B* с межплоскостными расстояниями d_A и d_B; *б* — позиция плоскостей, если решетки *A* и *B* образуют полностью когерентную границу; *в* — дислокации, требуемые для достижения полной когерентности между *A* и *B* (система плоскостей решеток *A* и *B* с измененными межплоскостными расстояниями из-за введения когерентных дислокаций); *г* — полукогерентная реальная граница после введения антикогерентных дислокаций для учета различия межплоскостных расстояний

структуры. Эти два описания становятся идентичными только в том случае, когда дислокационная структура не важна с физической точки зрения, например для разупорядоченных границ [52].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ по сравнению фактической структуры межфазных границ со структурой, предсказываемой в теориях хорошего соответствия. Экспериментально исследовался эпитаксиальный рост, процессы выделения частиц второй фазы и затвердевание в многофазных сплавах. Из экспериментов по исследованию равновесных межфазных границ выявлены следующие закономерности. Межфазные границы между кристаллами с одним и тем же типом связи имеют дислокационную структуру и энергию, хорошо согласующуюся с предсказываемыми на основе моделей атомного совпадения.

Для фазовых границ между кристаллами с разными типами межатомных связей такого согласия нет. Например, в случае межфазных границ между Cu и Cu_2O, Si и Pd_2Si, Co и Cr_2N, Fe и $M_{23}C_6$ эксперимент подтверждает теории атомного совпадения. Однако в других системах, например в межфазных границах между Fe и Fe_2Nb [42], наблюдаемые ориентационные соотношения не соответствуют соотношениям наилучшего атомного соответствия. Аналогичная ситуация наблюдается для выделений карбидов с решеткой типа NaCl в аустенитной стали, где ориентационные соотношения дают значительное несоответствие решеток. По-видимому, наиболее ярким примером являются низкоэнергетические границы между Ag и NaCl и между полимерами и ионными кристаллами. В системе Ag—NaCl ориентации с низкой энергией были измерены вращением малой серебряной сферы, спеченной с поверхностью (100) кристалла NaCl, в положения, соответствующие минимальной энергии. Несоответствие решеток на границе с минимальной энергией было ~30 %, в то время как границы с хорошим соответствием имели большую энергию [53].

Наблюдаемые в эксперименте ориентационные соотношения с минимальной энергией были типа куб—куб, что указывало на большее значение дальнодействующих взаимодействий по сравнению с атомным соответствием на коротких расстояниях. Аналогичные результаты получены при исследовании межфазных границ между полимерами и кристаллами с ионной связью [120]. При этом изменение параметров решетки ионных кристаллов от 0,4 до 0,7 нм не влияло на ориентационные соотношения в границах с минимальной энергией, что указывает на второстепенное значение требования совпадения решеток.

2.4.2. Модель Франка—Ван-дер-Мерве

Существенной особенностью модели Франка—Ван-дер-Мерве [200] является допущение различия типов связи и их величины в соприкасающихся кристаллах. По аналогии с моделью Пайерлса—Набарро для поля дислокаций, взаимодействие на межфазной границе представляется в виде периодического потенциала, учитывающего взаимодействие атомов на границе раздела. Энергия дальнодействующих полей напряжений от дефектов на границе рассчитывается на основе теории упругости. Недостатком модели является локализация всего взаимодействия между кристаллами в пределах двух-трех атомных плоскостей, примыкающих к межфазной границе, и сложность учета взаимодействия дислокаций, расстояние между которыми составляет несколько параметров решетки.

Альтернативный, но фактически эквивалентный подход предложен Джессером и Матеусом [103], которые определяют структуру межфазной границы на основе анализа сил, действующих на дислокации в двухфазных системах.

2.4.3. Численные модели

Модели базируются на очевидном принципе, что структура межфазной границы соответствует минимуму свободной энергии системы. В моделях для заданных потенциалов взаимодействия ищется минимум свободной энергии системы при различных позициях атомов на границе раздела с учетом некоторых ограничений, таких как взаимная ориентация кристаллов на больших расстояниях от границы раздела. Решение этой задачи ищется двумя способами. Флейтшер и Лодис [59] развили вариационный метод, использующий преобразования Фурье для потенциала взаимодействия, и все вычисления проводили в обратном пространстве. Этот подход проще по сравнению с расчетом сил взаимодействия Дарлингом и Филдом [46]. Для расчета строения межфазных границ могут быть применены численные методики, используемые при анализе границ зерен, однако основной трудностью остается представление межатомного взаимодействия в окрестности границы. Электронные эффекты и вариации состава также необходимо учитывать. Маловероятно, что эти трудности будут преодолены в ближайшее время, так как расчеты зонной структуры дают основание полагать, что электронные взаимодействия и вариации состава могут быть доминирующими факторами.

2.4.4. Модель направленных связей

Предположение, что высокая плотность мест совпадения дает низкую энергию границы раздела в неявном виде, допускает изотропность связей на границе раздела. Это неприменимо к полупроводникам, являющимся кристаллами с направленной ковалентной связью. Модель направленных связей, разработанная Хористром [98], позволяет рассчитать структуру ядер дислокаций в веществах с решеткой алмаза и применима для расчета строения границ раздела в таких системах. Эта модель, подобно модели решетки совпадения, является чисто геометрической. Она была с успехом применима для анализа плоских дефектов в полупроводниковых соединениях. Холт [96] демонстрировал применение этой теории на эпитаксиальных гетеропереходах в плоскостях (111) сфалерита и кристаллах с решеткой алмаза.

Различные модели этого типа различаются в зависимости от природы межатомных сил. Тип межатомных сил — металлическая, ионная, ковалентная связь, определяют методами рамановской лазерной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии туннелирования электронов и вторичной масс-спектрометрии. Так, на межфазной границе между стеклом и полисилоксаном установлено наличие ковалентной связи типа Si—O—Si. Ковалентная связь наблюдалась и между оксидами железа и хрома и полисилоксаном, хотя в других органических молекулах на межфазных границах установлен ионный характер связи с оксидами металлов. Силы Ван-дер-Ваальса контролируют строение межфазной границы в случае, когда остальные типы межатомного взаимодействия слабы [162].

2.4.5. Электронные эффекты

Принимая во внимание, что вклад электронного взаимодействия в поверхностное натяжение переходных металлов одного порядка с наблюдаемой экспериментально величиной поверхностного натяжения [45], можно ожидать доминирующего влияния электронных эффектов на энергию межфазной границы. Точное решение этой проблемы возможно при использовании современной вычислительной техники. Однако в нескольких попытках такого расчета полагалось, что межфазная граница плоская, узкая и атомно-гладкая.

Простейший подход — это характеризация двух металлов двумя разными работами выхода и энергиями Ферми. Когда металлы соприкасаются, на границе между ними возникает дипольный слой, который создает электростатическое поле. При решении этой задачи с помощью линеаризованного приближения Томаса—Ферми величина энергии границы между металлами изменяется от 1 до 0,1 эВ для хрома, молибдена, вольфрама и переходных металлов других периодов [3]. Хотя используемое приближение довольно грубое, оно дает с точностью до порядка правильное значение свободной энергии межфазной границы, что подтверждает необходимость учета электронных эффектов при разработке моделей строения границы.

Одним из путей экспериментальной проверки теоретических моделей является определение плотности заряда на границе раздела. Из измерений предела прочности контактов металл—диэлектрик получена плотность заряда $\sim 10^{19}$ электронов на 1 $см^3$ [184]. Однако эти результаты представляются сомнительными по нескольким соображениям. Так, для того, чтобы создать полосу проводимости в диэлектрическом материале, электроны должны получить добавочную энергию в 2—4 эВ, что маловероятно. Кроме того, предел прочности должен зависеть от высоты потенциального барьера на границе металл—диэлектрик и должен быть неизменным во времени, что не наблюдалось в экспериментах. Поэтому предположили, что доминирующими являются ван-дер-ваальсовы силы. С другой стороны, существование двойного слоя было продемонстрировано для покрытых цирконием сфер из золота на кристаллах CdS. В этой системе энергия межфазной границы изменялась в зависимости от интенсивности освещения [123]. Изменение интенсивности света меняет электронные свойства фотопроводника и, следовательно, двойного слоя и перекрывает влияние других, например, ван-дер-ваальсовых сил.

Электронная структура и свойства межфазных границ между металлами и полупроводниками подробно исследованы теоретически и экспериментально. Обзор современного состояния этого вопроса приведен в работе [143].

2.4.6. Влияние температуры на ширину и энергию межфазной границы

Профиль химического состава между двумя сосуществующими фазами A и B является функцией температуры. При низких температурах (когда энтропийными эффектами можно пренебречь) профиль состава будет узким из-за необходимости минимизации числа соседств A—B. Если температура поднимается, то конфигурационная энтропия стремится перемешать атомы A и B на границе раздела и, таким образом, расширяет концентрационный профиль границы. Самое раннее теоретическое рассмотрение этой задачи было сделано Беккером [20], использовавшим модель оборванных связей, в предположении, что обе фазы гомогенны вплоть до границы раздела между ними. Главным недостатком этой модели является то, что ширина границы раздела не является независимым параметром в том случае, если температура и давление системы указаны.

Модель, учитывающая дискретность решетки, была развита Хиллертом [90] и Меджерингом [148]. Оба автора использовали статистическую термодинамику для получения системы дифференциальных уравнений (одного для каждой плоскости решетки), из которых концентрационные профили вычисляются путем минимизации свободной энергии системы. Будучи корректным, этот подход тем не менее требует большого объема вычисления. Кан и Хиллард [36] предложили континуальную модель. Они получили, что энергия межфазной границы пропорциональна $(T_c - T)^{1/2}$, где T_c — критическая температура. Концентрационный профиль сил был сигмоидальным по форме и имел ширину, увеличивающуюся с температурой, и размывался при критической температуре T_c. Для анализа анизотропных эффектов дискретная модель более предпочтительна, так как она отражает геометрическое расположение атомов на границе раздела.

В последнее время Ли и Паронсон [126], используя модель оборванных связей, получил уточненное соотношение между концентрационным профилем и энергией границы. Кристаллография границы учитывалась введением взаимодействия с ближайшими к границе атомами. На этой основе была вычислена анизотропия энергии σ межфазной границы. Отношение максимум/минимум для этой энергии изменяется от 1,3 при 0 К до 1,006 при $0{,}75T_c$. Эти результаты подтверждают предположения, что σ изотропна при высоких температурах [114].

Квазихимический подход к вычислению энергий межфазной границы развит в работе [149]. Энергия границы раздела между двумя твердыми телами разделяется на геометрическую и химическую составляющие. Химическая составляющая — это теплота растворения изолированного атома B в матрице атомов. Эта часть энергии определяется экспериментально. Геометрическая составляющая определяется из разупорядочения решетки вблизи межфазной границы и поэтому аппроксимируется энергией высокоугловой границы. Достоинством метода является возможность оценки энергии сил сцепления между различными металлами. С помощью этого метода предсказано, что два любых металла могут быть соединены при соприкосновении их чистыми поверхностями, даже если они не образуют сплава в твердом состоянии. Таблицы результатов измерений энергий межфазных границ опубликованы в работах [84, 156].

2.4.7. Широкие межфазные границы

Исходя из принципов, обсуждаемых в предыдущих разделах, при температуре $<T_c$ межфазные границы должны быть узкими, шириной несколько межатомных расстояний. Тем не менее в некоторых сплавах наблюдали широкие межфазные границы. Различают два их типа — кинетические и равновесные широкие границы. Границы с шириной $\sim$0,2 мкм между α- и β-Ti были обнаружены в 1966 г. и являются кинетическими широкими границами. В медленно охлажденных образцах (скорость охлаждения $<$100 °С/ч) слой на границе раздела является почти монокристаллом с г. ц. к. структурой и единственной присутствующей фазой по рентгеновским дифракционным данным является TiH_2. Однако количество водорода, требуемого для образования такой фазы, на несколько порядков превосходит содержание водорода в сплаве. Трудности возникают и при рассмотрении фазовой границы в титане как области с высокой плотностью дислокаций. Ширина β-фазы является функцией скорости охлаждения — уменьшение скорости уширяет межфазную границу.

Кинетическая межфазная граница наблюдалась Кестером [119] в сплаве Ge—Al при кристаллизации из аморфного состояния. Кристаллизация из аморфного состояния требует диффузии через межфазные границы, которая возрастает на несколько порядков, если на границе раздела образуется тонкий ($\sim$10 нм) слой алюминия. Чрезвычайно высокая скорость миграции границы между распадающейся и образующейся фазами позволила Перепезко и Массальскому [165] предположить уширение фронта превращения до 15—30 постоянных решетки при миграции.

Экспериментально наблюдаемая корреляция между атомной структурой границ зерен в твердом растворе в системе Cu—Ag и их способностью быть местами зарождения для фронта реакции может быть объяснена, если предположить, что мигрирующая поверхность имеет большой объем, и, следовательно, большую толщину [214]. Широкие равновесные межфазные границы наблюдаются в нескольких случаях. Температурная зависимость пре-

дела прочности на границе лед—металл (Cu, Al, Fe) предполагает существование «жидкого» слоя на межфазной границе в температурном интервале от —30 до 0 °C, зависящего от температуры, ориентации кристаллов льда и природы металла [138].

Пример широкой равновесной межфазной границы наблюдался для α/β-фаз в кварце (рис. 13). При 573 °C в кварце происходит превращение $\alpha \to \beta$. Межфазная граница между двумя модификациями состоит из массива двойниковых доменов, средний размер которых непрерывно уменьшается по направлению в β-фазе [201].

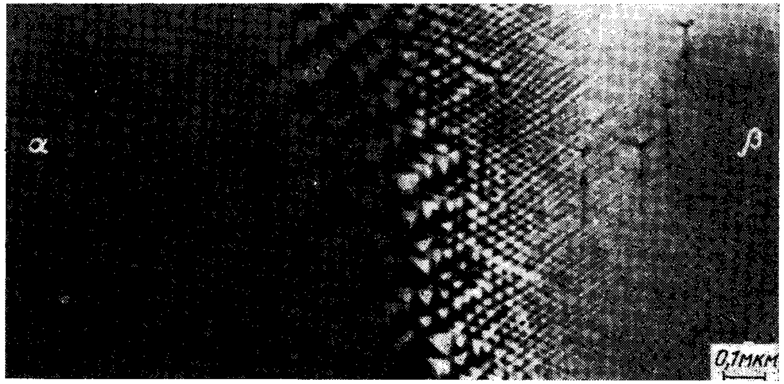


Рис. 13. Микрофотография в электронном микроскопе переходной области между α- и β-кварцем. Переходная область состоит из двойниковых доменов. Стрелки указывают положение дефектов в переходной области [201]

Подобные широкие межфазные границы существуют между кубической и тетрагональными фазами $BaTiO_2$. В этом случае граница может быть описана как широкая область, в которой тетрагональность кристаллической решетки плавно увеличивается [137].

Существование аморфных фаз на межфазных границах и границах зерен обнаружено в последнее время несколькими исследователями с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии [121]. Обычно считают, что такие аморфные фазы возникают из-за обогащения примесями границы раздела, однако возникновение аморфных фаз на границе возможно и из-за напряжений несоответствия решеток кристаллов по разные стороны от границы. Любая кристаллизация происходит с изменением объема и, следовательно, увеличивает энергию механических напряжений в материале, которая препятствует кристаллизации и стабилизирует широкие границы даже без эффекта обогащения границ примесями.

Кроме того, расчеты показывают, что промежуточный слой между двумя, ковалентными или ионными кристаллами имеет меньшую энергию, чем дислокационная стенка. На основе численных расчетов получено, что предпочтительной является в этом случае двухмерная случайная упаковка полиэдров (упаковка Бернала), дающая аморфную структуру материала, ширина такого аморфного слоя может иметь несколько межатомных расстояний [82].

2.5. ГРАНИЦЫ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ ФАЗАМИ

Границы между кристаллической и некристаллической фазами играют большую роль в частично кристаллизованных стеклах и частично расплавленных материалах. Наибольшая информация получена о строении границы кристалл—аморфное состояние при исследовании моноатомных слоев. Современное состояние таких исследований отражено в обзоре [29].

Касаясь строения поверхности раздела кристалл—аморфное состояние, можно представить три группы моделей: решеточные, аморфные и модели на основе расчетов структуры на ЭВМ.

В случае решеточных моделей стекло или расплав предполагают изоморфным продолжением кристалла. Эта идея впервые была высказана Странским и Крастановым [191], которые считали, что разупорядоченная область может быть представлена в виде решетки со слегка большим межатомным расстоянием, чем в исходном кристалле. Эта концепция расширена на основе приближения Ван-Лиувена [202]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что шероховатость межфазной границы увеличивается с температурой и зависит от разности энергий межатомного взаимодействия в кристаллическом и некристаллическом состояниях. Этот параметр, по-видимому, контролирует способ миграции границы. Если различие энергий большое или если переохлаждение мало, то доминирующим является «ledge—type» механизм, в противном случае миграция вовлекает объединение изолированных атомов (см. гл. 14). Этот переход с физической точки зрения напоминает адсорбционный процесс. В терминах этой аналогии превращение представляет собой переход от конденсации первого порядка на атомно-плоской поверхности к конденсации более высокого порядка. Главным недостатком решеточной модели является трудность расчета конфигурационной энтропии.

Аморфные модели пытаются улучшить решеточные модели предположением, что структура стекла или расплава практически не изменяется до поверхности кристалла. Впервые подход такого рода был высказан Торнбаллом [198]. Он представил границу кристалл—аморфное состояние как математически плоскую поверхность, при этом все атомы аморфного состояния, пересекаемые этой плоскостью, были удалены. В результате этого средняя плотность поверхностного слоя аморфной фазы составляет только половину объемной плотности. При низких температурах (стекло-

образное состояние) взаимное отталкивание атомов кристалла и аморфной фазы, пересекаемых границей, приводит к тому, что энергия границы кристалл—аморфная фаза больше, чем половина энергии плавления (правило Стефана). Следуя тем же идеям, Эвинг [56] пытался улучшить модель с помощью более тщательных оценок энтропии поверхности раздела кристалл—аморфная фаза. Двумя предположениями Эвинга, вызывающими наибольшую критику, являются утверждения, что энтропией аккомодации аморфной фазы в кристалле можно пренебречь и что распределение плотности в направлении, перпендикулярном границе раздела, соответствует радиальной функции распределения в аморфной фазе. Для того, чтобы улучшить этот подход, Флетчер [58] вычислил функцию плотности в направлении, перпендикулярном к границе раздела, из вероятности атомных конфигураций, имеющих в первом слое симметрию, аналогичную симметрии поверхности кристалла. Толщина межфазной границы, определенной таким образом, составляла 20 Å.

Дальнейшей попыткой развития модели была работа Спайпена [189]. На основе результатов, полученных в рамках модели упаковки твердых сфер, было постулировано отсутствие октаэдрических пустот в области межфазной границы. Как видно из рис. 14, *а*, область границы состоит из кластеров различных типов.

В численных моделях поверхность раздела кристалл—аморфная фаза конструируется из ансамбля сфер по процедуре Бернала с граничными условиям на твердой поверхности со стороны кристалла. На практике расчеты по методу берналловской упаковки твердых тел и случайной упаковки ведут с помощью метода Монте-Карло. Детали расчета приведены в работе [29]. Полученные на основе численных моделей результаты указывают, что первый аморфный слой состоит из двухмерных эпитаксиальных кластеров, разделенных каналами несоответствия (рис. 14, *а* и *б*, рис. 15, *а*—*в*). Эти кластеры исчезают в следующих слоях. Дефицит плотности (рис. 14, *в*) во втором и третьем слоях объясняется структурой свободной поверхности кристалла, на которой происходит плавный переход в аморфное состояние.

Известно несколько экспериментальных работ по изучению строения поверхности раздела кристалл—расплав. Они могут быть разделены на работы по изучению кинетики роста [215] и работы по статическим измерениям [29]. Результаты кинетических экспериментов более сложно интерпретировать, так как они зависят от таких параметров, как свободная энергия выступов на фронте реакции и т. д. Наблюдения в статических экспериментах, например наблюдения контактных углов, дают для металлов сферическую форму границы с некоторым количеством малых выступов.

Очевидно, что границы между упорядоченными и разупорядоченными фазами существуют не только в системах с упорядочен-

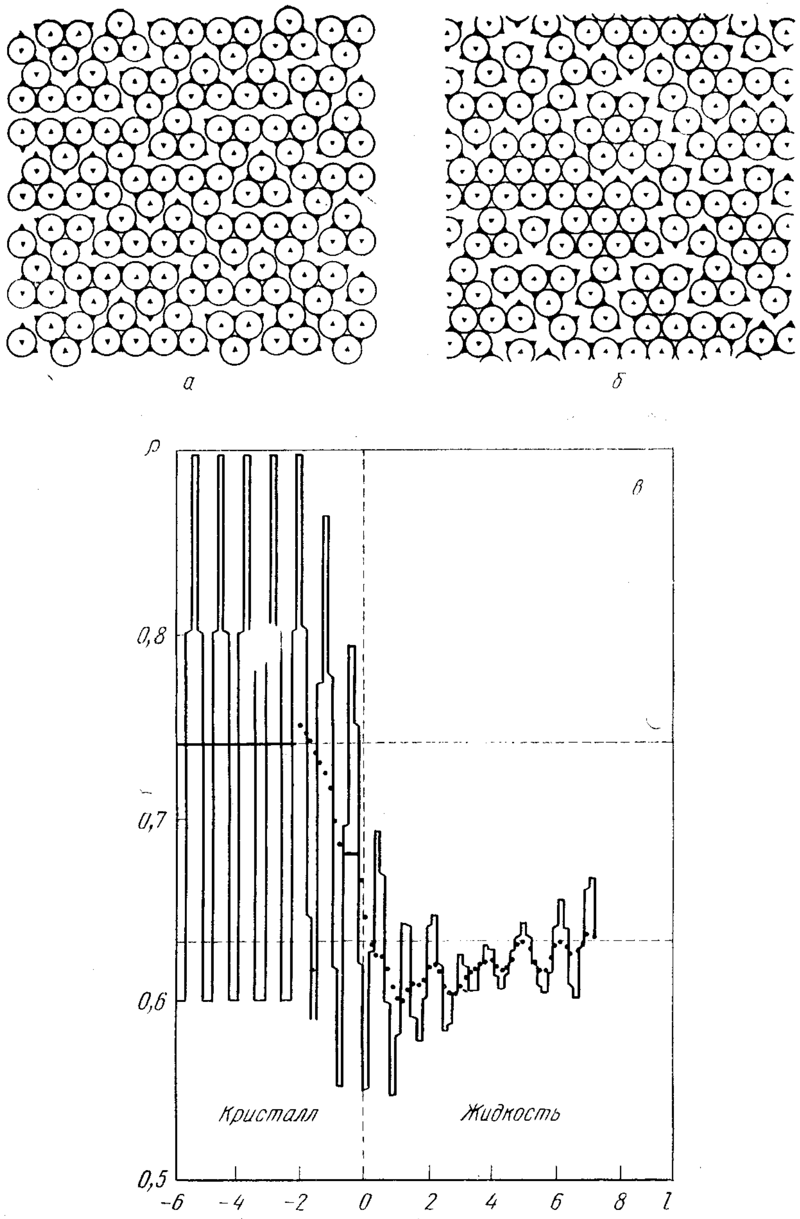
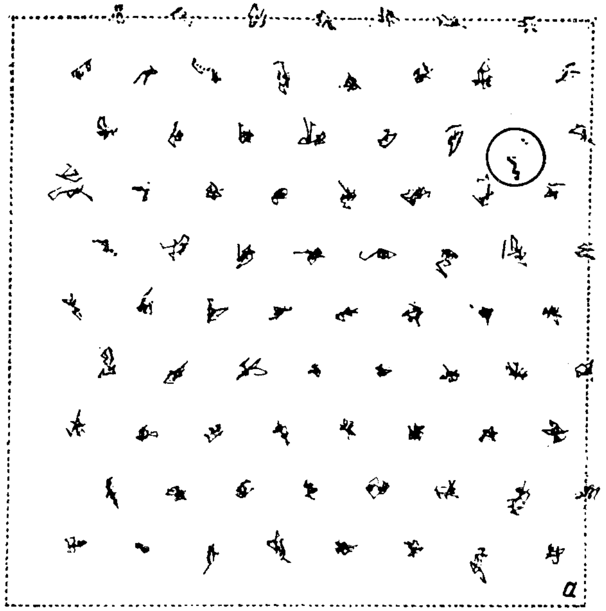


Рис. 14. Возможная структура первого жидкого слоя в контакте с плотноупакованной плоскостью кристалла:

а — на основании модели, исключающей октаэдрические конфигурации [189]; *б* — соответственно численной модели Бониссетта и Митавчиева [29]; *в* — согласно вычисленным по методу Монте-Карло — плотность ρ в зависимости от расстояния *l* по нормали к границе между фазами, проходящей по плоскости (111) на г. ц. к. кристалле (*l* выражено в единицах межатомных расстояний; ρ вычислена в слое шириной 0,2 от межатомного расстояния; точки указывают среднюю плотность в пяти слоях [64])



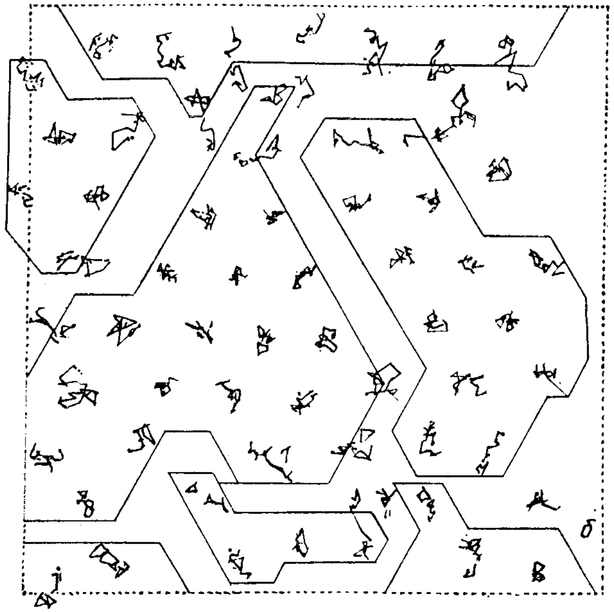


Рис. 15. Вид взаимно параллельных сечений, расположенных на различных Карло

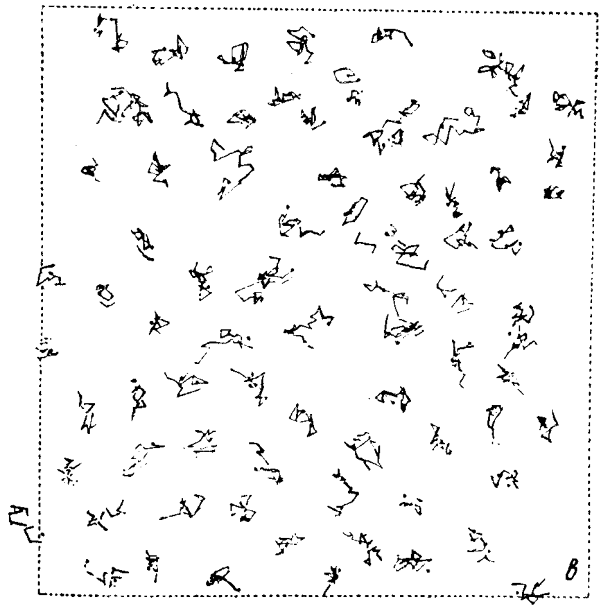
а — вблизи плоскости кристалла (111); *б* — первый жидкий слой (сплошные на расстоянии четырех атомных

ным расположением атомов. Подобные границы существуют в твердых телах со спиновым упорядочением, например в ферромагнитных материалах, с поляризационным упорядочением, например в ферроэлектриках, и с электронным упорядочением, например сверхпроводники второго рода и вигнеровские кристаллы. Границы в ферромагнитных материалах и сверхпроводниках обсуждаются в главах 27 и 30. Поляризационное упорядочение существует в неметаллах и в данной книге не рассматривается.

2.6. АНТИФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

В решетках с несовершенным дальним порядком могут существовать области (домены), в которых расположения атомов смещены на вектор по отношению к атомам в соседних областях (рис. 16, *а*). Область контакта между такими доменами представляет собой антифазную границу. Обзор строения антифазных границ дан в работе Ван-Тендело и Амелинкса [203].

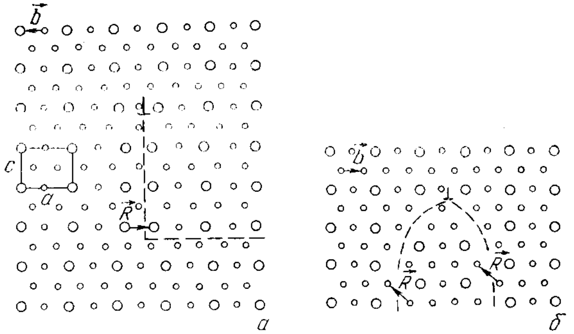
Существуют два основных способа генерации антифазных границ — прохождение частичных дислокаций через упорядоченную структуру и рост фазы из нескольких зародышей. В зависимости от смещения между двумя соседними доменами различают два типа межфазных границ: консервативные границы (рис. 16, *а*, гори-



расстояниях от поверхности раздела согласно вычислениям по методу Монте- [30]:

линии указывают двухмерные эпитаксиальные кластеры); *в* — жидкий слой диаметров от поверхности раздела

зонтальное сечение) и неконсервативные (рис. 16, *а*, вертикальное сечение). В первом случае вектор $\vec{R}$, характеризующий относительное смещение между двумя доменами, параллелен антифазной



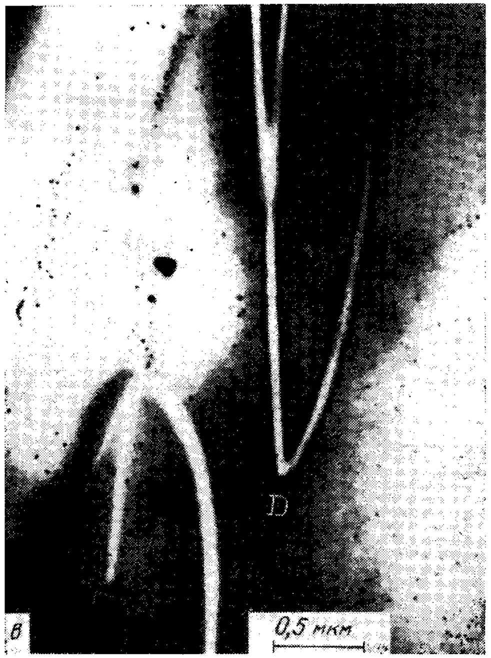


Рис. 16. Структура антифазных границ (*а*, *б*) и ее микрофотография (*в*) в электронном микроскопе:
а — консервативные (горизонтальные) и неконсервативные (вертикальные) сечения антифазной границы; *б* — дислокации в вертикальном сечении границы, показанном на рис. 16, *а*; *в* — антифазная граница в Ni_3Mo [203]

границе, во втором — параллельности нет. Так как вектор $\vec{R}$ является константой вдоль любой границы, то консервативные границы могут становиться неконсервативными при изменении ориентации границы.

Если силы отталкивания между атомами одного типа по обеим сторонам антифазной границы большие (например, между атомами, отмеченными большими кружками на рис. 16), то граница может понизить свою энергию путем диссоциации на две частичные доменные границы (рис. 16, *б*). Этот процесс может быть описан как движение двух дислокационных диполей, каждый вдоль своей границы. Пример расщепления антифазной границы приведен на рис. 16, *в*. Очевидно, что если неконсервативная граница содержит нестехиометрическое соотношение атомов материала, то на такой границе будет наблюдаться изменение состава по сравнению с объемом. Кроме того, отклонения от стехиометрии могут выравниваться такими границами.

Экспериментальное доказательство корреляции между нестехиометричностью и структурой антифазной границы получены при наблюдении расположения и мобильности антифазных границ в сплавах с изменяющимся составом. В упорядоченных сплавах со структурой $L1_2$ доменные границы расположены вдоль плоскостей (100) в стехиометрических сплавах и вдоль некубических плоскостей для всех других составов. По аналогии с захватом примесей границами зерен, нестехиометрическая концентрация растворенных атомов на антифазной границе может возникать из-за захвата примесей мигрирующей границей (см. 3.2.1). В упорядоченных фазах, имеющих нецентросимметричные решетки, между доменами могут образовываться антифазные границы, не существующие в кристаллах с центросимметричной решеткой. Такие границы называют инверсионными границами [203]. Они образуются между доменами, расположение атомов в которых связано соотношением инверсии. Границы такого рода имеют большое значение для ферроэлектрических материалов.

В окрестности антифазной границы существует некоторое разупорядочение из-за энтропийного эффекта. При увеличении температуры ширина границы, т. е. ширина области, где параметр упорядочения отличается от единицы, будет увеличиваться путем смещения новых атомов из положений, которые они занимали в упорядоченной структуре. Этот процесс называют термическим уширением антифазной границы.

Одномерная модель этого эффекта, базирующаяся на приближении Брэгга—Вильямса [35], предсказывает, что ширина границы порядка величины межатомного расстояния для всех температур ниже некоторой критической температуры, при которой происходит интенсивное уширение. Изменение свободной энергии антифазной границы в двойных сплавах было рассчитано на ЭВМ с помощью кластерного метода [113]. Было установлено, что при высоких температурах энергия границы не зависит от ее позиции относительно плоскостей решетки. Однако при низких температурах границы стремятся располагаться между рядами атомов, так как при этом их энергия меньше, чем у границ, совпадающих с плоскостью решетки.

3. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

3.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОПИСАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

Микроструктура кристаллического материала формируется фазовыми превращениями и взаимодействием между дефектами. Микроструктура, образующаяся в результате фазовых превращений, рассмотрена в главах 13, 14, 16, 18. В этой главе описаны изменения микроструктуры, связанные с взаимодействием дефектов решетки. Несмотря на сложность процессов взаимодействия, систематика эволюции микроструктуры может быть построена на рассмотрении относительно простых парных взаимодействий дефектов.

3.2. ИЗМЕНЕНИЯ В МИКРОСТРУКТУРЕ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ УМЕНЬШЕНИЕМ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Изменение энергии поверхностей раздела вызывает следующие типы изменений микроструктуры:

1. Микроструктурные изменения в однофазных материалах.
2. Микроструктурные изменения в многофазных материалах, когда материал имеет или дисперсную, или двухфазную структуру.
3. Микроструктурные изменения под воздействием потенциальных полей, например градиента температуры или электрического поля.

Прекрасный обзор типа микроструктурных изменений дан Мартином и Догерти [141].

3.2.1. Микроструктурные изменения в однофазных материалах: рост доменов и зерен

Внутренние границы раздела в твердых телах, такие как границы зерен или границы доменов в упорядоченных системах, имеют избыточную энергию. Расположение атомов на движущейся границе и вблизи нее отличается от расположения атомов на неподвижной границе, что увеличивает захват движущейся границей растворенных атомов и дефектов, а также приводит к структурным изменениям в самой границе. Полная теория движения поверхностей раздела должна объяснить не только эти эффекты, но и описывать топологические изменения в сетке поверхностей раздела при росте доменов и зерен. В настоящее время полной теории этих процессов нет, хотя отдельные вопросы проработаны подробно. Рост зерен и магнитных доменов рассматривается в главах 28 и 29.

В данной главе будет рассматриваться только рост доменов, для описания которого предложены два подхода.

Феноменологический подход утверждает, что скорость миграции стенок (границ) пропорциональна термодинамической движущей силе, при этом константа пропорциональности называется подвижностью. Движущей силой процесса в данном случае является изменение локальной кривизны поверхности и, следовательно, изменение свободной энергии (σ) единицы площади границы. Такой подход дает закон роста в виде $\langle D\rangle^2 \sim \sigma t$, где $\langle D\rangle$ — средний диаметр доменов в полидоменной структуре, t — время. Эти результаты получили подтверждение в экспериментальных работах по изучению упорядоченных сплавов [12, 176] и объясняют экспериментально наблюдаемую ширину функции распределения размеров доменов. Физические обоснования этого подхода предлагались различными авторами. Недавно Хиллерт [91], используя модификацию теории коалесценции по Освальду, подтвердил закон $\langle D\rangle^2 \sim \sigma t$. Учет геометрических эффектов сделан в работе [179]. Некоторый пересмотр основных положений теории Хиллерта сделан в работе [136], в которой указано, что рост зерен может идти не по механизму растворения, а путем «столкновения зерен», при котором происходит изменение числа граней (соседей) у зерна.

Подход Аллена и Кана [4] моделирует движение поверхности раздела рядом диффузионных уравнений, модифицированных для учета термодинамики неоднородных систем [125]. Доменные стенки имеют конечную ширину, в пределах которой происходят изменения состава и параметров упорядочения, и, таким образом, кристалл, содержащий доменные границы, является неоднородной системой. Изменение параметров упорядочения является причиной образования диффузионных потоков. Это рассмотрение ведет к уравнению Гинзбурга—Ландау для изменения параметра упорядочения и, следовательно, для движения стенки. При больших радиусах кривизны стенки r ее скорость передвижения V пропорциональна r, но не зависит от избыточной энергии стенки σ. Рассеяние энергии при доменном росте пропорционально σ. В экспериментах установлено, что энергия доменной границы может изменяться на два порядка. Кинетика роста доменов и изменение σ с температурой соответствуют предсказаниям теории. На основе всей совокупности экспериментальных результатов можно заключить, что есть случаи, когда скорость движения доменной границы пропорциональна ее энергии; имеются эксперименты, в которых скорость или не зависит от энергии, или зависит нелинейно [130, 197]. Таким образом, единого критерия для определения связи между скоростью движения доменной границы и ее энергией пока нет.

3.2.2. Микроструктурные изменения в многофазных материалах с дисперсной структурой: коалесценция

Если энергия границы раздела является единственной движущей силой при эволюции микроструктуры, а скорость изменений в микроструктуре управляется только процессами массопереноса, то линейный размер микроструктурной составляющей по Херрингу [88] изменяется со временем согласно уравнению

$$d^n = d_0^n + \alpha G t, \tag{1}$$

где d_0 — значение d при $t = 0$; G — параметр соответствующего процесса массопереноса; α — безразмерный параметр, который зависит от геометрии микроструктурной составляющей; n — показатель экспоненты ($n = 1$ для вязкого течения; $n = 2$ для процессов, контролируемых поверхностью раздела; $n = 3$ для объемной диффузии во всех фазах; $n = 4$ для диффузии через поверхность раздела; $n = 5$ для диффузии вдоль дефектов). Особенности конкретного процесса учитываются с помощью констант α и G. Обычно микроструктурные изменения в многофазных сплавах приводят к изменению формы, размера и расположения фаз одновременно. Для удобства мы рассмотрим эти три процесса раздельно.

Такие дефекты, как включения, дислокационные петли или поры, имеющие равновесную форму, но разные размеры, взаимодействуют между собой, так как концентрация растворенных атомов (или концентрация вакансии или давление газа в газообразных системах) в окрестности больших частиц выше, а в окрестности малых — ниже, чем средняя равновесная концентрация. Растворенные атомы поэтому будут перемещаться от малых частиц к большим. Следовательно, более мелкие частицы будут растворяться, а большие — расти путем «поглощения» малых. Этот процесс носит название коалесценции по Оствальду. Обзоры различных аспектов этого процесса даны в работах [87, 102, 110].

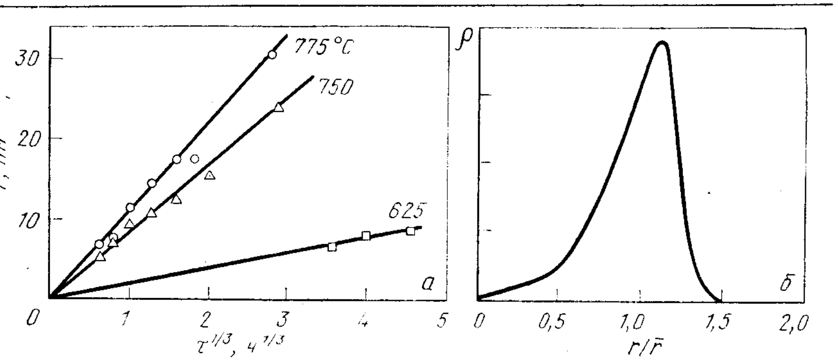
Коалесценция путем растворения малых частиц и их осаждения на больших в твердом теле впервые была рассмотрена в работе Гринвуда [79] и независимо от него Вагнером [205], Лифшицем и Слезовым [131]. Основные уравнения получены для простейшего случая сферических частиц, растущих за счет объемной диффузии. Аналогичные соотношения получены для других типов частиц и других лимитирующих механизмов массопереноса. Константы уравнения (1): α, G, n приведены в табл. 1. В случае коалесценции сферических частиц путем объемной диффузии зависимость радиуса частиц r от времени имеет вид $r^3 \sim t$, равновесное распределение размеров частиц не зависит от исходного распределения по размерам, максимальный размер частиц равен $1{,}5\,\langle r\rangle$, где $\langle r\rangle$ — средний размер частиц (рис. 17, *а* и *б*).

Недостатком теории Лифшица—Слезова—Вагнера (ЛСВ) является то, что диффузионные поля вокруг частицы предполагаются сферически симметричными. Это справедливо для малой объемной доли выделений, когда концентрационные поля от соседних частиц не перекрываются. Если теорию расширить [10] для конечной объемной доли выделений, то основное уравнение (1) сохраняется, но константа пропорциональности α увеличивается, и распределение по размерам расширяется. Теория ЛСВ неприменима для очень больших времен, поскольку из нее следует, что ограниченная система при больших временах коалесценции должна выродиться в одну частицу. Калвейтом [110] показано, что скорость укрупнения больших частиц первоначально быстро

Таблица 1. Скорости коалесценции по Оствальду

Лимитирующая стадия процесса	Форма частиц	Выражения для констант: n	α	G	Источник
Объемная диффузия	Сферы	3	8/9	$D\sigma_b V_m/RT$	[205], [131]
	Пластины	3	$3A(1 + A/A_{eq})$	$Df\sigma_b V_m/2pRT$	[51]
Зернограничная диффузия	Сферы	4	9/32	$D_b \sigma C_\alpha V_m \delta/ABRT$	[10]
Диффузия по дислокационным трубкам	Сферы	5	$(1{,}03)^5 \times (3/4)^4 \times (5/6\pi)$	$D_d \sigma_b C_\alpha V_m C_\beta N_\eta/RT$	[10]
Реакция на поверхности частиц		2	64,81	$\sigma_b \beta C_\alpha V_m/RT$	[51]

Обозначения: $A = 2/3 - \sigma_b/\sigma + (\sigma_b/\sigma)^2/24$; $B = (1/2)\ln(1/f)$; A и A_{eq} — среднее и равновесное отношения поверхности выделений; C_α и C_β — концентрация в выделении и в матрице; D, D_b, D_d — общий, зернограничный и вдоль дислокационной трубки коэффициенты диффузии; f — доля границ зерен, покрытых выделениями; N — число дислокаций, пересекающих одну частицу; p — параметр, стремящийся к π для больших выделений; q — диффузионное сечение дислокаций; R — газовая постоянная; T — температура; V_m — молярный объем; β — константа пропорциональности; δ — толщина границы; η — геометрический параметр; σ (σ_b) — энергия границы зерна.



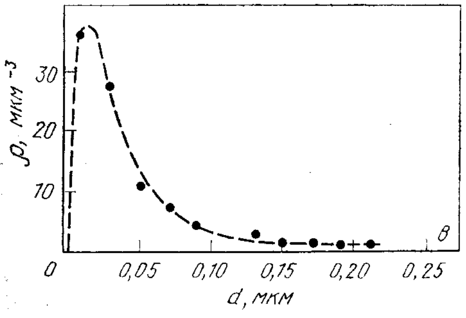


Рис. 17. Зависимость радиуса частиц r от времени τ для сплава никель—алюминий, отожженного при трех различных температурах [11] (*а*) и функции распределения по размерам:

б — теоретическая кривая зависимости числа частиц в единице объема ρ от относительного радиуса $r/\bar{r}$ согласно теории Лифшица—Слезова — Вагнера; *в* — экспериментальная зависимость числа частиц в единице объема от их диаметра d для оксидов кремния в меди после отжига при 1173 К в течение 27 ч [22]

увеличивается, проходит через максимум и медленно спадает к нулю для больших времен коалесценции.

Значение скорости укрупнения по теории Лифшица—Слезова—Вагнера примерно соответствует максимальной скорости укрупнения по Калвейту. Важность учета когерентности поверхностей раздела для коалесценции по механизму растворения остается пока предметом обсуждения и будет рассмотрена в последующих разделах по стабильности дисперсных систем. Согласно теории ЛСВ, перенос через раствор является лимитирующей стадией, следовательно, если укрупнение частиц контролируется другим процессом, например переносом атомов растворителя или диссоциацией молекул растворителя или растворенного вещества, то необходимо модифицировать уравнения теории ЛСВ, что сделано в работе Вагнера [205]. Процесс переноса атомов растворителя учитывается путем модификации диффузионного параметра D в основном уравнении теории ЛСВ, оставляя основные результаты теории неизменными [161].

Модификация D становится главной, если мы на основании закона роста пытаемся определить σ и D. То же самое можно сказать о влиянии добавок третьего элемента на коалесценцию в бинарной системе. Третий элемент изменяет константу скорости укрупнения на $1/3\ (1 - K)^{-2} C_0^{-1}$ (C_0 — концентрация третьего элемента, K — коэффициент распределения), не изменяя при этом вид ЛСВ-функции распределения по размерам [25]. Укрупнение по механизму Оствальда полукогерентных пластин видманштеттовой структуры представляет другой случай, когда теория ЛСВ неприменима без ее модификации. При укрупнении пластин видманштеттовой структуры удлинение пластин контролируется диффузией, утолщение — подвижностью полукогерентной границы раздела [1, 57].

Экспериментальные подтверждения теоретических работ, рассматривающих укрупнение выделений, остаются до последнего времени фрагментарными [102]. Хотя многочисленные эксперименты подтверждают законы роста, приведенные в табл. 1 (обзор данных приведен в работе [141]), относительно малый диапазон размеров частиц не позволяет точно определить все параметры уравнений роста. В большинстве случаев наблюдаемое распределение по размерам шире теоретического распределения (рис. 17, *б* и *в*). Часто обнаруживают аномально крупные частицы или «хвосты» распределения по размерам в сторону больших размеров, не соответствующие функции распределения по теории ЛСВ. Эксперименты по влиянию объемной доли выделений на кинетику коалесценции противоречивы. При изучении сплавов Cu—Co была обнаружена зависимость скорости роста от объемной доли, в то время как в других сплавах (Ni_3Al в Ni, NbC в Fe, Cu в α-Fe) такого эффекта не получили. В последнее время опубликованы экспериментальные работы, в которых исследовалась коалесценция соприкасающихся частиц.

Теория этого процесса базируется на независимости роста соседних выделений, т. е. расстояние между центрами частиц не изменяется в процессе роста [47]. Однако трудно объяснить в этом случае проникновение атомов в промежутки между частицами. Альтернативной гипотезой является утверждение, что частицы взаимно притягиваются и двигаются совместно, уменьшая при этом энергию упругой деформации. Подобный эффект наблюдался в сплавах с малым несоответствием решеток (Ni—Cr—Al). В ряде сплавов, например карбиды в сталях, UAl_2 в α-U, θ-фаза в сплаве Al—Cu, было установлено ускорение диффузии, и закон роста $r^n \sim t$ выполнялся для $n > 3$, хотя ни в одной работе не был проведен подробный теоретический анализ этого эффекта, а те объяснения, которые приводились, можно считать только качественными.

Стабильность структуры

Общим условием коалесценции по Оствальду является уменьшение свободной энергии системы в результате укрупнения частиц. В случае выделений, окруженных полем упругих напряжений, полная энергия E массива выделений состоит из объемной энергии, энергии поверхностей раздела частица—матрица и энергии полей упругих напряжений.

Если объем выделений постоянен, общая энергия определяется только упругой энергией и энергией поверхности раздела. В специальном случае двух выделений в твердом теле (объем выделений V_1 и V_2) поверхностная S и упругая E энергии изменяются соответственно как $V_1^{2/3} + V_2^{2/3}$ и $V_1 + V_2 + V_1 V_2 f/a^3$, где a — расстояние между выделениями и f — функция, зависящая от этого расстояния ($f = 1$ для далеко отстоящих выделений). Если $E \gg S$, то общая энергия (для $V_1 + V_2 = \text{const}$) имеет минимум при $V_1 = V_2$. Другими словами, упругая энергия препятствует коалесценции двух частиц одинакового размера в одну большую частицу. Те же самые аргументы применимы для коалесценции ограниченного ансамбля частиц, что подробно рассмотрено в работе Хачатуряна и Шаталова [112]. Общие условия стабильности ансамбля выделений рассмотрены Перковичем [166]. Было установлено, что стабильность повышается при понижении поверхностной энергии, увеличении объемной доли выделений и упругой энергии.

Стабилизация упругими напряжениями имеет большое значение для создания высокотемпературных сплавов. Скорости роста θ'-фазы в сплаве Al—Cu подтверждают эту точку зрения [32]. В работе [15] сделана попытка объяснить стабильность ансамбля выделений при определенных размерах размытостью поверхности раздела между выделением и окружающей его матрицей, как предложено Каном и Хиллардом [36]. Если предположить, что ширина размытой границы, окружающей выделение, не зависит от размера выделений, то легко видеть, что часть материала, на-

ходящаяся в выделении, а не в границе, будет увеличиваться с увеличением размера выделений. Выделение, как правило, имеет другую структуру и, следовательно, иной атомный объем по сравнению с матрицей, в то время как в модели диффузионной кольцевой зоны вокруг выделения предполагается, что структура плавно меняется от выделения к матрице. Следовательно, выделение и переходная зона связаны упругими искажениями. Энергия, соответствующая этим упругим деформациям, увеличивается, когда частица растет, в то время как энергия, связанная с размытой диффузией поверхностного раздела, уменьшается, когда общая площадь поверхности сокращается при укрупнении частиц.

Если поверхностная энергия достаточно мала и если толщина переходной зоны ограничена, а упругая энергия значительна, то существует минимум полной энергии, стабилизирующий определенный размер частиц. Это заключение ставилось под сомнение, так как рассмотрение упругой энергии выделений, произведенное в работе [49], показало, что выделения стабильного размера могут быть нестабильны против изменений формы, например, из сферы в диск [152]. С другой стороны, модель Аубауэра успешно объясняет некоторые эксперименты [63, 206], где установлена большая стабильность мелких частиц определенного размера. Детали описания стабильных ансамблей выделений будут обсуждаться ниже.

Технологические применения теории коалесценции

Во всех случаях коалесценции скорость процесса пропорциональна энергии поверхности раздела σ и растворимости C_α атомов второго компонента. Кроме того, всегда, за исключением редко встречающихся ситуаций, когда процесс контролируется реакцией на поверхности частицы, скорость укрупнения определяется коэффициентом диффузии D. Следовательно, сплавы для высокотемпературных применений, в которых желательна низкая скорость коалесценции, должны иметь низкие значения σ, C_α и D.

Жаропрочные сплавы на основе никеля, содержащие когерентные упорядоченные выделения γ'-фазы со структурой Ni_3Al в неупорядоченной матрице твердого раствора Ni—Al имеют очень низкую энергию поверхности раздела выделение—матрица, порядка 10^{-2} Дж/м^2. Так как эта энергия увеличивается с увеличением несоответствия решеток между γ- и γ'-фазами, то сплавы с нулевым несоответствием должны иметь наилучшие свойства при испытаниях на ползучесть, что и подтверждается экспериментами. Так, добавки элементов, например хрома, имеющих различную растворимость в γ- и γ'-фазах, уменьшают несоответствие решеток до нуля и повышают стабильность структуры.

Низкая растворимость может быть легко достигнута использованием выделений с большой энергией образования и с типом химической связи, отличающимся от типа связи в окружающей матрице. Наиболее известным примером выделений с низкой растворимостью является оксид алюминия в алюминиевой матрице. За исключением нескольких специальных случаев, такие выделения не могут быть получены при распаде пересыщенного твердого раствора. Поэтому применяются другие методы, такие как порошковая металлургия, внутреннее окисление и имплантация. Если радиус растворенного атома отличается от радиуса атомов матрицы, то эти два вещества обычно имеют пренебрежимо малую взаимную растворимость в твердом состоянии. Сплавы этого типа (W—Na, Al—Fe) широко используются для получения устойчивых к коалесценции материалов.

Низкие коэффициенты диффузии в сплавах на основе железа также повышают стабильность структуры. Например, добавки третьего компонента, образующего карбидные фазы (Cr, Mo, W), резко замедляет процессы укрупнения в сплавах на основе железа, так как для роста карбидов необходима диффузия углерода и металла, образующего карбид, а коэффициент диффузии этих металлов весьма мал.

3.2.3. Микроструктурные изменения в многофазных материалах с дуплексной структурой

Понятие так называемой дуплексной структуры введено Смитом [187] для обозначения ориентированных кристаллографических образований, состоящих из двух фаз с определенным ориентационным соотношением между ними. Для технологии и научных изысканий наиболее важным типом такой структуры являются пластинчатые или игольчатые образования, такие, например, как эвтектика после направленной кристаллизации [132]. Так как рост больших пластинок за счет поглощения малых не связан с уменьшением отношения поверхности к объему, то система пластинок укрупняется при отсутствии субструктурных эффектов только путем движения краев пластинок.

Для описания этого процесса предложены два механизма. В работах [41, 78] предположили, что кривизна краев пластинки связана с увеличением растворимости в β-фазе компонент, входящих в состав пластинки (рис. 18). По второму механизму укрупнение пластин происходит путем диффузии растворенных атомов от мелких пластин, расположенных на расстоянии λ_1, вдоль мигрирующей границы зерна, которая генерирует крупные пластины с расстоянием λ_2 позади себя (рис. 19). Теоретический анализ, проведенный в работе [133], позволил связать скорость перемещения границы V с расстоянием между пластинами λ_2 в образующейся структуре. Скорость укрупнения увеличивается с ростом температуры и уменьшением расстояний в пластинчатой структуре, так как оба параметра уменьшают время диффузии. Диффузия вдоль границы зерна доминирует при низких температурах, поэтому укрупнение структуры путем миграции границ более вероятно при низких температурах по сравнению с механизмом растворения краев, что и наблюдалось экспериментально.

Укрупнение при миграции границ зерен доминирует при малых расстояниях между пластинами.

В игольчатых системах размер и форма иголок могут изменяться из-за уменьшения отношения поверхности к объему. Как было отмечено Клайном [41] и Арделлом [10], изменение формы идет по механизму коалесценции Оствальда (см. 3.2.2). В сплавах с эвтектической структурой может быть получена микроструктура с очень однородными размерами элементов. Время, требуемое для получения равновесного распределения диаметров иголок, в таком случае может быть больше по сравнению с временем при нормальном

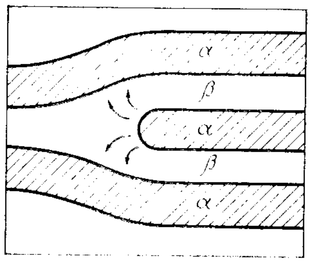


Рис. 18. Схема массопереноса в окрестности края пластинки. Кривизна края инициирует массоперенос атомов A из α-фазы в матрицу (β-фазу), что приводит к укорачиванию растворяющейся пластины и утолщению соседних пластинок [41]

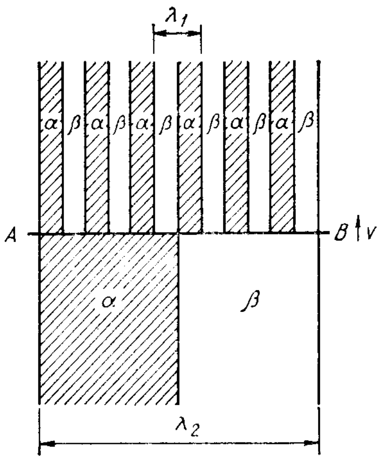


Рис. 19. Идеализированная модель дискретного процесса укрупнения Граница зерна AB двигается со скоростью V, поглощая мелкие пластинки с расстоянием между ними λ_1 и генерирует крупные ламели с периодом λ_2 [133]

выделении и росте частиц, так как в последнем случае формируется сразу весь спектр частиц.

В настоящем разделе мы рассмотрим изменение формы при укрупнении игольчатых выделений. Рост неоднородностей формы на цилиндре впервые анализировался почти сто лет назад [172], однако только недавно была создана количественная модель сфероидизации цилиндрических выделений [41, 94, 159]. Теоретический анализ показывает (рис. 20), что длинные волокна (l — длина волокон) с радиусом d при $(l/d) > 7{,}2$ распадаются на сферы, распад начинается с концов волокон, радиус сфер и расстояние между ними λ зависит от кинетики процесса. Если $l/d < 7{,}2$, то возможно стягивание волокна в одну сферу. Для неограниченных волокон наиболее вероятен распад на цепочку сфер. Экспериментальные исследования металлических (W—Na, Al—Pb, рис. 21) и неметаллических систем ($NaNO_3$—H_2O, Ni—Al_2O_3)

подтверждают вывод теории, что сфероидизация распространяется от концов волокон.

Другой механизм сфероидизации, применимый к волокнистым и пластинчатым структурам, действует при пересечении границей зерна поверхности раздела между выделением и матрицей. В точках пересечения зарождаются канавки, которые быстро углубляются со временем до равновесной конфигурации. В конце концов канавки делят выделение на несколько участков, вырождающихся в сферы (см. рис. 20, *г*). Этот процесс существенно ограничивает применение при высоких температурах эвтектических

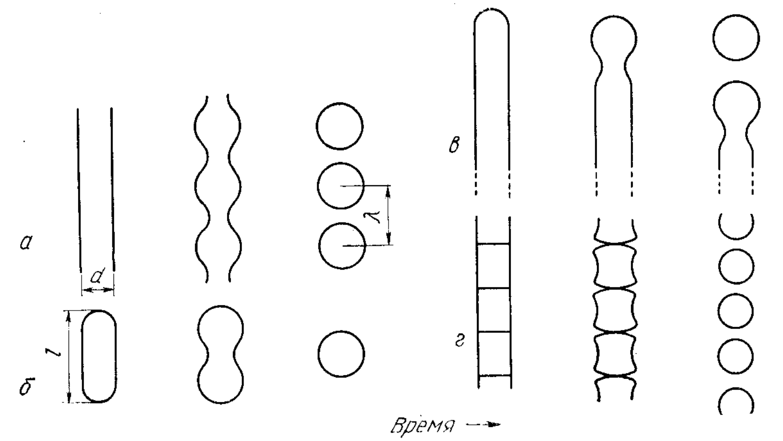


Рис. 20. Схема различных механизмов сфероидизации цилиндрических включений [145]:
а — неограниченные волокна; *б* — волокна конечного размера, $(l/d) < 7{,}2$; *в* — то же, $(l/d) > 7{,}2$; *г* — границы зерен выходят на поверхность раздела волокно—матрица

сплавов со структурой направленной кристаллизации. Укрупнение волокон может происходить и путем миграции дефектов. Дефектами являются участки волокон, на которых образуются отростки, а также концы волокон.

Волокна сокращаются в длину по тому же механизму, что обсуждался при растворении пластин (см. рис. 18). Из-за отрицательного радиуса кривизны поверхности раздела волокно—матрица в точках образования отростков, последние мигрируют в направлении роста. Теория миграции дефектов разработана в работах [41, 207].

Есть сообщения об образовании неустойчивостей на периферии сферических пор, растущих вдоль границы радиуса под напряжением. Если напряжения большие [211], то развиваются стреловидные дефекты. Критическим параметром для развития подобных дефектов вместо нормального сферического роста является отношение коэффициентов диффузии на поверхности поры

и вдоль границы раздела [21]. Неустойчивость не развивается, если это отношение большое (обычно >100). Для материалов с малым коэффициентом поверхностной диффузии полости с раз-

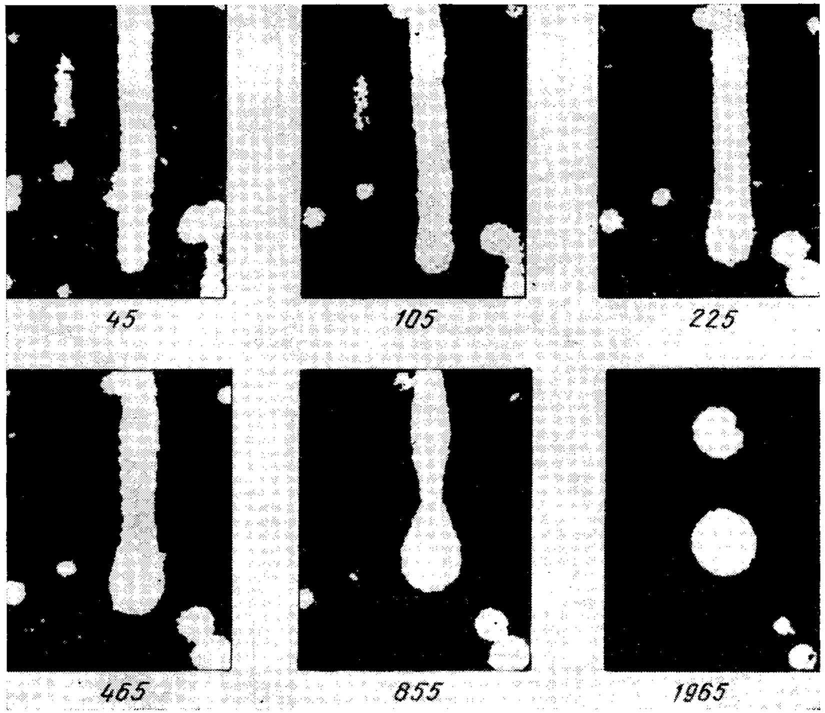


Рис. 21. Серия микрофотографий, показывающая изменение формы включений Pb в Al в зависимости от времени отжига при 620 °С [144]. Под микрофотографиями указано время отжига, мин

мером, большим определенного критического, становятся нестабильными. Критический размер определяется величиной приложенных напряжений и объемом полости.

3.2.4. Коагуляция пор за счет броуновского движения

Спонтанное беспорядочное движение наполненных газом полостей, ведущее к их укрупнению из-за слипания полостей, наблюдалось в экспериментах. Первым экспериментом в этой области было наблюдение формирования полостей, заполненных криптоном или ксеноном [83], на пластинах диоксида урана, облучаемых нейтронами. Эти полости перемещаются по механизму броуновского движения, скорость движения для пор с диаметром >3,7 мм

контролируется объемной диффузией в кристалле. Подобные наблюдения были сделаны на порах, заполненных гелием, в золоте и меди, криптоном в платине, ксеноном в алюминии [65], гелием в ванадии [199].

3.2.5. Микроструктурные изменения при воздействии внешних потенциальных полей

Существование поля с изменяющимся потенциалом (например, поля с градиентом напряжений или температуры, электрические и гравитационные поля) влияет на диффузию в системе и, следовательно, приводит к изменениям микроструктуры.

Градиенты температуры

Теория диффузионной миграции впервые была развита для объемной диффузии при температурном градиенте. В последующих работах теория была расширена для процессов, контролируемых поверхностной диффузией и для других полей, таких как электрические, магнитные, гравитационные. Обзор теории диффузионного движения включений дан в книге Гегузина и Кривоглаза [65].

Основной физической причиной миграции включений в температурном поле является зависимость растворимости от температуры. Рассмотрим, например, жидкое включение в твердом теле. Мы предполагаем, что на фронтальной «передней» части включения, где температура выше, жидкость в контакте с твердым телом имеет меньшую концентрацию растворенных атомов по сравнению с «холодной» задней частью включения. Различная концентрация раствора приводит к концентрационным градиентам и, следовательно, к потоку растворенных атомов от холодной задней поверхности к горячей фронтальной, что вызывает расплавление материала перед фронтом включения и затвердевание позади включения.

Кроме потоков атомов, возникающих из-за градиентов концентраций, существует также поток фононов, направленный в обратную сторону, от горячей к холодной поверхности. Аналогично, в металлах с асимметричной поверхностью Ферми из-за градиентов температуры возникает задерживающий включение электронный «ветер». В наиболее простом случае сферического включения в температурном градиенте скорость миграции V включения размера R зависит линейно от температурного градиента (grad T). Скорость V пропорциональна (grad T) R^n ($n = 0$, 1, —1, если процесс контролируется соответственно диффузией через матрицу, через границу раздела частица—матрица или сквозь частицу). Так как все точки включения при таком механизме миграции двигаются с одной и той же скоростью, изменение формы не происходит.

Во всех случаях принимается, что поверхность раздела частица—матрица является идеальным стоком и истоком вакансий. Если это условие не выполняется, то скорость движений или резко уменьшается, или включения становятся полностью неподвижными. Первые экспериментальные результаты по движению включений в температурном градиенте получены при исследовании капель водного раствора в $NaNO_2$ [127], хотя движение соляных включений в температурном градиенте предполагалось в работе Вигмана [210]. В последнее время движение газовых пузырей и жидких капель в поле температурного градиента было исследовано в многочисленных металлических и неметаллических системах, например: He в Cu; Kr в UO_2; W в Cu; H_2O в $NaNO_2$, KCl, NaCl; Li в LiF, NH_4Cl; пузыри в NH_4Cl; газонаполненные пузыри в KBr, NaCl, KCl. Подробный обзор экспериментальных результатов дан в работе [65]. При увеличении температурного градиента мигрирующие жидкие включения (например, поры или газообразные пузыри в тепловыделяющих элементах реакторов, металлические включения в полупроводниках, капли воды в ионных кристаллах) разрушаются.

Физическая причина разрушения — различие между температурным градиентом на краях и в центре включения, что приводит к разным скоростям миграции этих областей. Добавочный фактор возникает, если включения состоят из двух фаз, таких, например, как жидкость и пар. Изменение свободной энергии с температурой может привести к миграции включения и в обратном направлении [8].

Рассмотрим сферическое, заполненное газом, включение в кристалле KCl в поле температурного градиента. Стенки этого газонаполненного включения покрыты жидкой пленкой раствора. В дополнение к нормальному диффузионному потоку от горячей к холодной поверхности, существует поток жидкости в жидкой пленке, вызываемый уменьшением энергии поверхности раздела жидкость—пар при падении температуры. Этот поток вносит существенный вклад в движение включений. Например, в случае газонаполненных включений в KCl, хлорид калия переносится на горячую сторону включения, и таким образом, включение будет двигаться к холодному концу кристалла. Изложенная модель хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми скоростями движения двухфазных включений в KCl.

Вероятно, наиболее важным для практики является миграция ядерного топлива через защитные покрытия в поле температурных градиентов в ядерном реакторе [146]. В последнее время проводятся исследования термической миграции для оценки термической стабильности высокотемпературных сплавов, в особенности композиционных материалов, используемых в устройствах с большими температурными градиентами, например для изготовления лопаток турбин. Исследования эвтектических сплавов на основе Ni, Al, Pb показали существование термической нестабильности при эксплуатации таких материалов при повышенных температурах [100].

Другим важным аспектом является влияние температурных градиентов на укрупнение выделений по механизму Оствальда, хотя в различных работах указывается на прямо противоположное влияние термического градиента на коалесценцию — термический градиент ускоряет, не влияет или замедляет коалесценцию [48, 106]. Такое несоответствие результатов может объясняться различием механизмов, контролирующих скорость коалесценции. Коалесценция усиливается, если включения сталкиваются и сливаются [106] или если фронтальная и задняя части включений мигрируют с разными скоростями [145]. Однако температурные градиенты могут также уменьшать коалесценцию по механизму Оствальда из-за создания нестабильности формы, как обсуждалось выше.

Термоциклирование

Термические циклы влияют на микроструктуру сплавов из-за: изменения растворимости фаз с температурой; различия термического расширения, ведущего к локальным градиентам деформации; капиллярных эффектов, возникающих в соответствии с уравнением Гиббса—Томсона.

В большинстве сплавов первый эффект доминирует и приводит к ускорению коалесценции по механизму Оствальда или к морфологическим изменениям, что наблюдалось в композитах, несмотря на стабильность их структуры в изотермических условиях [43].

Магнитные поля

Энергия магнитной фазы изменяется при наложении магнитного поля, и, следовательно, микроструктура магнитного сплава изменяется в магнитном поле. Эти эффекты рассмотрены в работе [44]. Магнитное поле может влиять как на атомный порядок в стабильных твердых растворах, так и на распад пересыщенных твердых растворов. В стабильных твердых растворах магнитное поле генерирует направленный порядок упорядочением в направлении поля.

При распаде пересыщенных твердых растворов магнитное поле благоприятствует формированию тех выделений, которые ориентированы вдоль внешнего поля. Хорошо известным примером ориентированного образования магнитных выделений в виде иголок, параллельных направлению магнитного поля, служат сплавы алнико. Преимущественная ориентация выделений может быть достигнута при коалесценции в магнитном поле. Например, если выделения Fe_8N растут во внешнем магнитном поле, то легко достигается ориентация всех включений, имеющих форму диска, перпендикулярно направлению поля [158]. Благодаря меньшему

размагничивающему фактору спины в выделениях, параллельных магнитному полю, ориентируются таким образом, что образуется монодоменная структура. Такая доменная структура увеличивает энергию межфазной границы Fe_8N/Fe. Следовательно, выделения, ориентированные перпендикулярно направлению магнитного поля, имеют меньшую свободную энергию и поэтому растут, поглощая другие выделения.

В материалах с анизотропией магнитной восприимчивости внешние магнитные поля инициируют миграцию межфазных и межзеренных границ. Миграция границ зерен в диамагнитном висмуте описана в работе [155].

Поле напряжений

По аналогии с магнитными полями внешняя нагрузка изменяет атомный порядок в стабильных твердых растворах и морфологию выделений в двухфазных сплавах. Направленное упорядочение было получено в сплаве Fe—Al при отжиге под напряжением [23].

В двухфазных материалах внешние напряжения могут ориентировать выделения или изменять их форму. Примеры ориентации выделений сообщались для систем: Fe_8N в FeN, Au в Fe—Mo—Au, θ- и θ′-фазы в Al—Cu, $ZrH_{1,5}$ в Zr—H, гидрид титана в Ti—H γ′-фаза в Nl—Al [151], однако только в нескольких случаях наблюдалось изменение формы (см. работы [151, 195]). Из-за анизотропии упругих характеристик матрицы и выделения свободная энергия выделения зависит от его ориентации и формы. Теоретическое рассмотрение обоих эффектов дано в работах [65, 179, 209]. Результаты работ хорошо согласуются с экспериментом. Превращения порядок—беспорядок и мартенситные превращения также могут рассматриваться как процессы в поле механических напряжений. Когда происходит упорядочение в монокристалле CuAl, он разбивается на множество доменов, тетрагональные (*c*) оси которых параллельны одной из трех кубических осей. В массивном образце и при отсутствии внешних механических напряжений направления осей тетрагональности случайным образом распределены в доменах. Приложение сжимающих напряжений при упорядочении смещает распределение осей тетрагональности таким образом, что они ориентируются преимущественно вдоль направления сжимающих напряжений [13, 92].

Микроструктура материалов, претерпевающих мартенситное превращение (см. гл. 15), зависит от поля внешних механических напряжений. Наиболее важны следующие два фактора [50]:

а) преимущественное образование тех ориентационных соотношений, макроскопические системы сдвига которых близки к сдвигам под действием внешних механических напряжений;

б) вблизи определенных симметричных ориентаций существуют индивидуальные пластины и пакеты.

Существенно, что те же самые аргументы приложимы к микроструктуре материалов при механическом двойниковании. Явления

такого типа играют большую роль в материалах с эффектом памяти.

Поведение газовых пузырей, расположенные на границах раздела, представляют собой специальный случай микроструктурных изменений под действием внешних механических напряжений. Из-за сжимаемости газовых пузырей энергия связи между пузырем и поверхностью раздела зависит от величины приложенных напряжений. Сжимающие напряжения уменьшают энергию связи и, следовательно, способствуют отрыву границы от газовых полостей [80].

Электрические поля

В массивных образцах сильное электрическое поле может вызвать сложное взаимодействие между процессами электромиграции и термомиграции из-за выделения тепла. В тонких пленках эффективный отвод тепла в подложку предотвращает нагрев. В этих условиях наблюдались два эффекта от наложения электрического поля: усиление миграции границ зерен [86, 135]; рост зернограничных канавок, которые могут проникать в пленку и вызывать зарождение и рост пор [95]. Теоретическая модель этих эффектов пока еще не создана. Экспериментально получено, что сила, воздействующая на границу зерна, в золоте при постоянном токе на несколько порядков больше теоретической оценки [86]. Подобные результаты получены при изучении движения игольчатых включений вольфрама в меди и при исследовании смещения царапин на поверхности серебра при пропускании тока через серебряную проволоку.

3.3. ДЕФОРМАЦИЯ

Все виды пластической деформации влияют на структуру материала, изменяя распределение и плотность дефектов, а также морфологию, объемную долю и структуру вторичных фаз. Подробно эти эффекты рассмотрены в главах 14—25.

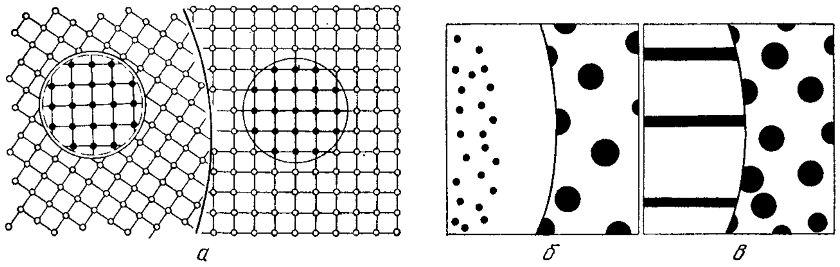
3.4. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВОВ ПРИ МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ

3.4.1. Миграция границ зерен

Если границы зерен при их рекристаллизации или росте мигрируют в материале с дисперсной или дуплексной структурой, то обнаруживаются следующие особенности [51, 97].

1. Границы обходят включения, которые поэтому сохраняют свою прежнюю ориентацию, но становятся некогерентными (рис. 22, *а*). Из-за эффекта Гиббса—Томсона растворимость выделений увеличивается, так что наиболее мелкие выделения могут полностью раствориться, как это наблюдалось в случае выделений NbC в γ-Fe.

2. Когерентные выделения растворяются при контакте с движущейся границей зерна, образуя пересыщенный твердый раствор. Из этого раствора новые частицы могут выделяться как прерывисто (рис. 22, *б*), так и непрерывно (рис. 22, *в*). Оба механизма взаимодействия наблюдались экспериментально. Растворение и последующее выделение происходят более быстро, чем ожидалось из расчетов, что может объясняться ускорением диффузии на мигрирующей границе или в решетке из-за пересыщения вакансиями [77, 185].



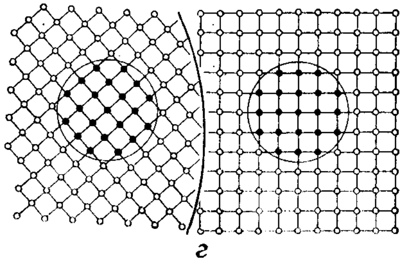


Рис. 22. Изменения микроструктуры двухфазного сплава, содержащего выделения, при миграции границы зерна: *а* — превращение когерентных частиц в некогерентные; *б* — растворение частиц с последующим выделением за мигрирующей границей в виде частиц; *в* — то же, в виде непрерывных образований; *г* — граница движется через выделение без изменения его формы и размера; заштрихованы атомы растворенного вещества

3. Границы зерен могут проходить через когерентные выделения и сохранять предшествующую структуру (рис. 22, *г*). Этот случай встречается редко, так как требует образования новых выделений со скоростью миграции границы.

4. Границы зерен закрепляются выделениями. Это имеет место, если движущая сила миграции границы недостаточна для реализации любого из вышеперечисленных процессов.

5. Движущаяся граница увлекает с собой включения [186]. Эффект наблюдался в различных системах, содержащих газообразные и твердые включения, например, He в Cu, He в U, воздух в камфаре, карбиды в сплавах переходных металлов, GeO_2 в Cu, B_2O_3 в Cu, SiO_2 в Cu, Ag в W, Ag в Sn, Al_2O_3 в Ni, Al_2O_3 в Ag. Экспериментальные результаты представлены в работах [65, 73].

Захват частиц границей является результатом движения атомов включения с одной стороны включения на другую. Следовательно, диффузионная миграция включений может происходить путем диффузии атомов вокруг или через включение и с помощью диффузии по границе раздела частица—матрица. Кинетика переноса частиц границей контролируется скоростью одного из этих процессов или реакцией на границе раздела частица—матрица. Экспериментально наблюдались все виды контролирующих механизмов.

Если перемещение частиц границей возможно в данной системе, то граница при своем движении захватывает практически все частицы вдоль своего пути. Захваченные границей частицы интенсивно растут, что приводит к изменению свойств границы, а именно: хрупкости границы и ее коррозионных свойств из-за присутствия на ней недеформируемых выделений, электрохимические свойства которых отличаются от свойств матрицы; способности границы к миграции из-за изменения механических и химических свойств области материала позади мигрирующей границы. При большой движущей силе, действующей на границу, например, при рекристаллизации, границы могут двигаться, не захватывая включения.

3.4.2. Движение дислокаций

Образование скоплений частиц вблизи дислокаций наблюдалось во многих материалах, например в железе, никеле, меди, алюминии и полупроводниковых материалах.

В ранних моделях этого процесса [183] и в более поздних их модификациях [157] предполагалось, что зарождению частиц способствует поле напряжений дислокаций. При движении дислокации могут испускать вакансии. Вовлечение этих вакансий в кристаллическую решетку выделений уменьшает энергию границы раздела частица—матрица, если образующаяся частица имеет больший удельный объем, чем окружающая матрица. В противном случае возникает противоположно направленный, от выделения к дислокации, поток вакансий [85].

В последнее время создано еще две модели для объяснения связи между порогами на дислокациях и зарождением выделений. Дислокации имеют возможность образовывать пороги из-за аннигиляции закалочных вакансий, в то время как выделения зарождаются гетерогенно в поле напряжений движущейся дислокации. Недавние эксперименты с помощью просвечивающей электронной микроскопии [213, 214] подтвердили вывод, что релаксация когерентных напряжений слиянием вакансий при образовании выделений может быть одним из возможных процессов.

Было установлено (рис. 23, *а*), что переползание призматических дислокационных петель, при котором эмитируются вакансии, создает области с повышенной скоростью диффузии. Избыток растворенных атомов в этой области быстро мигрирует к дислокации и образует цепочку мелких выделений (рис. 23, *б*). Из-за большого отношения поверхности к объему эти частицы быстро укрупняются по растворно—осадительному механизму коалесценции и образуют колонии больших частиц позади дислокационной петли. Расстояние между крупными частицами контролируется соотно-

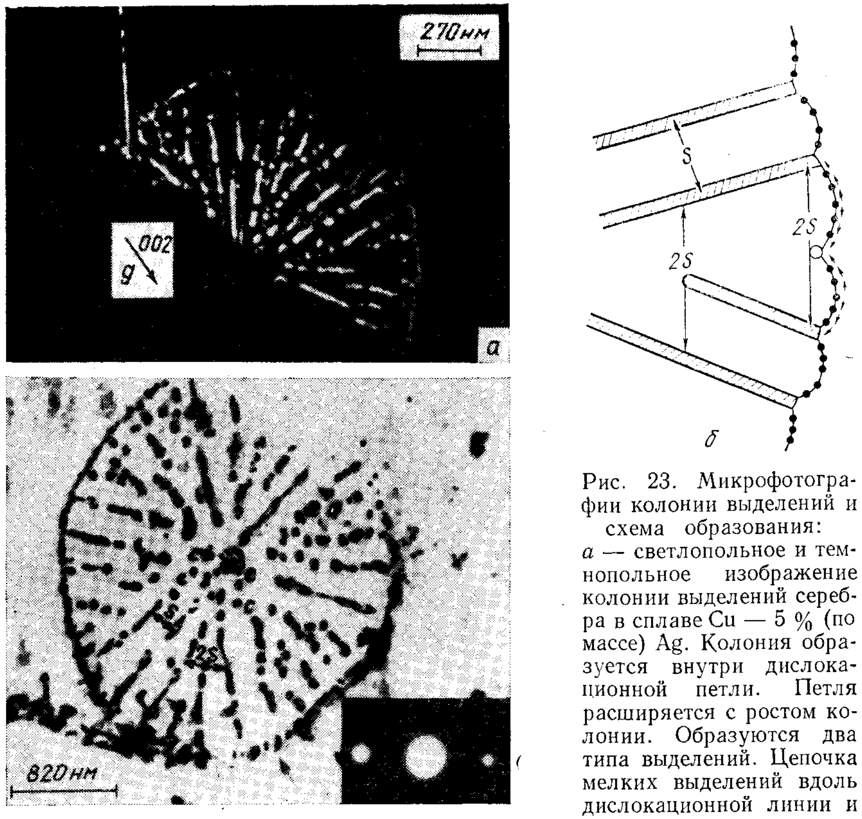


Рис. 23. Микрофотографии колонии выделений и схема образования:
а — светлопольное и темнопольное изображение колонии выделений серебра в сплаве Cu — 5 % (по массе) Ag. Колония образуется внутри дислокационной петли. Петля расширяется с ростом колонии. Образуются два типа выделений. Цепочка мелких выделений вдоль дислокационной линии и крупные, радиально расположенные выделения; *б* — схема формирования колонии двух видов выделений в результате двухстадийного процесса зарождения цепочки мелких выделений вдоль дислокационной линии и последующего роста в виде больших частиц с расстоянием между частицами *S*

шением между энергией границы раздела частица—матрица и диффузионными потоками растворенных атомов к растущей частице. При достижении равновесия образуются колонии частиц с одинаковым расстоянием между частицами. Следовательно, если дислокационная петля расширяется, то постоянное межчастичное расстояние может поддерживаться только увеличением числа выделяющихся частиц с ростом радиуса дислокационной петли. Эти условия приводят к образованию радиальной структуры (рис. 23).

3.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Наблюдались два типа периодических структур.

1. Периодические структуры, обусловленные дальнодействующими силами взаимодействия: решетки выделений; решетки пор;

решетки дислокационных петель; дислокационные решетки; решетки точечных дефектов.

2. Периодические структуры с близкодействующими силами взаимодействия.

3.5.1. Периодические структуры с дальнодействующими силами взаимодействия

Решетки выделений

Исследования с помощью дифракции рентгеновских лучей и методов электронной микроскопии показали наличие периодических массивов выделений (рис. 24, *а*) в следующих сплавах: Cu—Ni—Co, Cu—Ni—Fe на основе никеля, содержащих частиц Ni_3X; Cu—Ti, Au—Pt, Au—Ni, Co—Fe, Co—Nb, Co—Ti, Al—Zn, Fe—Bi, Fe—Be; типа алнико и тиконель. Модели формирования

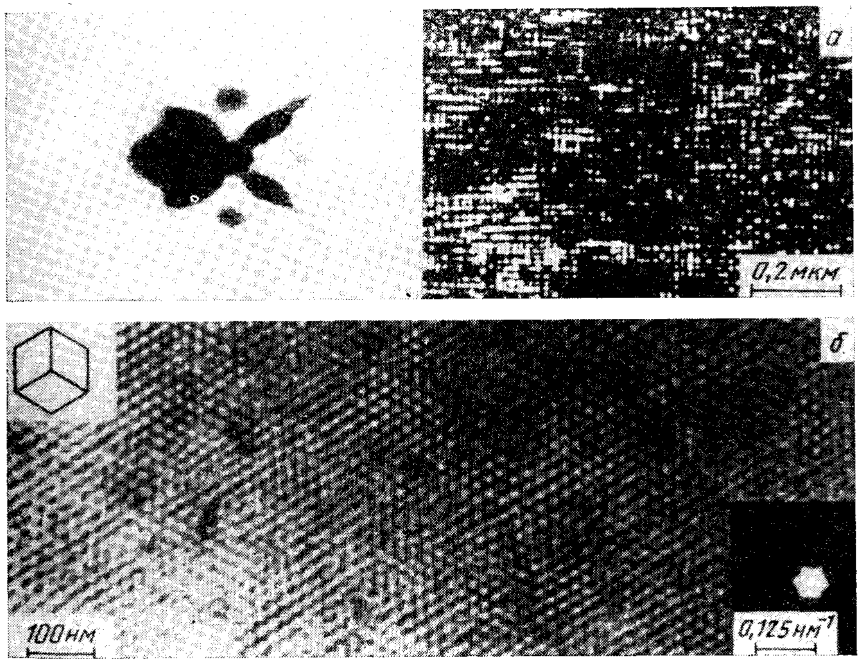


Рис. 24. Решетка выделений в сплаве Fe—Be (*а*) и решетка пор в флюорите (*б*): *а* — темнопольная микрофотография и картина малоуглового рассеяния рентгеновского излучения от решетки выделений в сплаве Fe—19,5 % (ат) Be после отжига при 400 °C в течение 2 ч; ориентация образца (100) [194]; *б* — решетка пор в ⟨111⟩ флюорите. В правом нижнем углу приведена дифракционная картина с рефлексами от сверхрешетки; структура сверхрешетки показана в верхнем левом углу [37]

таких структур, предложенные Арделлом [11] и Хачатуряном [111], основываются на дальнодействующих силах упругого взаимодействия между выделениями, обусловленными напряжениями когерентности между выделением и окружающей матрицей. Выделение и матрица предполагаются упруго изотропными. В работе [105] эта модель получила дальнейшее развитие введением учета полей напряжений от соседних включений и рассмотрением эффектов второго порядка. Упруго деформированные частицы произвольной формы, но с одинаковым модулем упругости, распределенные в анизотропном материале, могут также образовывать упорядоченные структуры [105, 111, 153]. Симметрия структуры соответствует симметрии одной из 14 решеток Бравэ.

В случае сферических включений в кубической матрице с отрицательным параметром анизотропии формируется простая кубическая решетка выделений, соответствующая минимуму энергии взаимодействия, и стабильная по отношению к внешним возмущениям. Выделения, расположенные вдоль направлений ⟨100⟩ матрицы, притягиваются друг к другу с максимумом взаимодействия на расстоянии два-три радиуса частицы. Этот результат может объяснить часто наблюдаемое образование выделений вдоль направлений ⟨100⟩. Для направлений ⟨110⟩ и ⟨111⟩ силы взаимодействия между частицами зависят от параметра анизотропии матрицы. Расположение выделений в молибдене вдоль направлений ⟨111⟩ объясняется существованием сил притяжения между частицами, тогда как в меди и никеле частицы, расположенные вдоль этого направления, отталкиваются. Применение этих выводов к выделениям, связанным с дипольными полями напряжений, присутствующими в решетке железа, показывает, что стабильной будет решетка выделений с о. ц. к. структурой, что приблизительно соответствует расположению атомов азота в $Fe_{16}N_2$.

До сих пор обсуждение решеток выделений ограничивалось системами, в которых частицы образуются путем зарождения и роста по обычному, не спинодальному механизму. В системах со спинодальным распадом периодическое расположение выделений следует из временной зависимости роста концентрационных флуктуаций. Этот процесс подробно обсуждается в главе 14.

Решетки пор

Эванс [55] наблюдал образование стабильной решетки пор (см. гл. 20, разд. 4.2) в облученном молибдене, что стимулировало поиски таких решеток в других материалах. К настоящему времени упорядоченное расположение пор наблюдалось в Ni, Al, нержавеющих сталях, Mg, Mo, Mo—Ti, Nb, V, W, NbO_2, BaF_2, SrF_2, CaF_2 (рис. 24, *б*). Модели процессов упорядочения пор представлены в работах [37, 140].

Решетки дислокационных петель

Первые наблюдения упорядоченных решеток дислокационных петель были сделаны на облученной нейтронами меди. В последующие годы периодические ансамбли дислокационных петель были обнаружены в Al, Ni, U, BeO, Ti, Mg и Zr. В никеле и алюминии наблюдали упорядоченные скопления дислокационных петель. Стереомикроскопические исследования показали, что кластеры состоят из шести петель, образующих г. ц. к. сверхрешетку [190]. Так как области решетки между кластерами упруго деформированы, то полагают, что силы упругого взаимодействия являются доминирующими при образовании сверхрешеток дислокационных петель.

Решетки точечных дефектов

По аналогии с образованием упорядоченных скоплений пор, точечные дефекты могут также формировать сверхрешетки. Действительно, в определенных сплавах обнаружены решетки вакансий и атомов внедрения [93, 108]. В системах, образующих решетки вакансий, например в ванадиевых карбидах типа V_6C_5, изменение состава сплава от V_6C_5 до V_8C_7 не приводит к увеличению или уменьшению расстояния между вакансиями по углероду, но приводит к образованию одномерной сверхрешетки, состоящей из доменов V_6C_5. По очевидным причинам линейный размер доменов зависит от концентрации углерода и увеличивается с ростом количества углерода в сплаве. Во всех наблюдаемых решетках силы упругого взаимодействия контролируют упорядочение. В чистых металлах решетки вакансий или атомов внедрения экспериментально не наблюдались, однако вычисления на основе потенциала взаимодействия пары вакансия—вакансия показывают, что решетки вакансий могут существовать в виде простой кубической структуры, ориентированной параллельно соответствующим осям основной решетки [39]. Постоянная решетки вакансий в три раза больше постоянной решетки в случае K или Na.

3.5.2. Периодические структуры при близкодействующих силах

Упорядоченные структуры на основе исходной г. ц. к. решетки представляет собой регулярный трехмерный массив из структур с антифазными границами. Структуры этого типа, обычно именуемые структурами большой периодичности с антифазными границами, рассматриваются в главе 9 (см. 9.2).

3.6. МИКРОСТРУКТУРА ВБЛИЗИ ИСТОЧНИКОВ ИЛИ СТОКОВ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

3.6.1. Образование выделений и зон, свободных от частиц

Влияние источников и стоков точечных дефектов на выделение частиц из пересыщенных твердых растворов впервые продемонстрировано в работе [18] в виде ускоренного выделения атомов

гелия вблизи источников точечных дефектов. Атомы гелия вводились в спектроскопически чистые металлы (медь и бериллий) путем бомбардировки материала α-частицами. При последующем нагреве атомы гелия выделяются в металле в форме газовых пузырей, и для того, чтобы приобрести добавочный объем для образования пузырей, атомы «поглощают» вакансии. Таким образом, скопления пузырей образуются вблизи источников вакансий. При низком содержании гелия и большом размере зерен материала как границы зерен, так и дислокации являются основными источниками вакансий. Для мелкозернистого материала основными источниками вакансий являются границы зерен. Эти результаты были подтверждены позднее экспериментами на других металлах.

Зоны, свободные от выделений второй фазы и расположенные вблизи границ зерен, наблюдались в состаренных сплавах и первоначально, связывались с локальным истощением раствора при выделении частиц на границе зерна. Однако вскоре было показано, что локальное уменьшение концентрации вакансий может быть более важным фактором, так как для зарождения частицы требуется некоторая критическая концентрация вакансий. Эта идея обсуждалась в терминах термодинамики кластеров [134] и в терминах кинетики выделения [164]. Существование локального уменьшения концентрации вакансий из-за их аннигиляции на границах зерен было доказано с помощью электронного рентгеновского микроанализа в сплавах Al—Ag и Al—Zn—Mg. Из результатов исследования также следует, что в этих сплавах нет локального обеднения раствора вблизи границы.

В моделях, использующих локальное изменение концентрации вакансий, формулируется упрощающее предположение, что между вакансиями и растворенными атомами, образующими выделение, нет взаимодействия. Однако, если такое взаимодействие в реальной системе есть, то поток вакансий от вакансионного источника или к стоку будет вызывать поток растворенных атомов и приводить к появлению градиента концентрации вблизи источников или стоков вакансий, таких как границы зерен, дислокации, поры и свободная поверхность [7, 104].

Генерация сегрегаций потоками вакансий происходит двумя способами: захватом растворенных атомов движущимися вакансиями и появлением обратного потока растворенных атомов. Первый процесс доминирует, если энергия связи E между вакансией и растворенным атомом много больше тепловой энергии kT. В этих условиях растворенные атомы увлекаются к вакансионному стоку или от вакансионного источника, вызывая или обогащение, или соответственно обеднение раствора в области вблизи стока или источника вакансий. Противоположное распределение растворенных атомов во втором случае ($E \ll kT$) образуется за счет «накачки» или «отсоса» атомов в область стока вакансий в зависимости от соотношения диффузионной подвижности атомов растворенного вещества и растворителя.

При перетекании вакансии в область стока одновременно образуется встречный поток атомов. Если атомы растворенного вещества и растворителя в этой области имеют одинаковую подвижность, их соотношение не изменяется. Однако, если подвижность растворенных атомов выше, чем у атомов растворителя, то соответственно больше растворенных атомов уходит из области вблизи стока и создает таким образом зону, обедненную атомами растворенного вещества. Обеднение раствора в области стока возрастает до тех пор, пока не установится равновесие между потоком атомов, связанным с потоком вакансий, и обратным потоком атомов растворенного вещества к области стока из-за возникшего градиента концентраций.

Для переноса атомов водорода при градиентах напряжений было разработано два специальных механизма переноса. Первый механизм переноса, основанный на эффекте Горского [204], возникает из-за расширения кристаллической решетки металла при растворении водорода. Следовательно, если в кристалле существует градиент дилатации решетки, то содержание водорода в областях дилатации решетки будет выше, например вблизи вершины трещины. Второй механизм [196] обусловлен перераспределением свободных электронов в поле деформаций. Из-за этого перераспределения центры дилатации, в которых скапливаются свободные электроны, становятся отрицательно заряженными. Следовательно, ионы H^+ будут двигаться к этим отрицательно заряженным областям. Оценки для вершины трещины дают увеличение концентрации ионов H^+ до 10 порядков.

3.6.2. Зарождение частиц, инициируемое облучением

В облученных материалах образуется высокое пересыщение по вакансиям и (или) атомам внедрения. Как следует из предыдущих разделов, конденсация точечных дефектов вблизи стоков, например границ зерен, может вызвать изменение концентрации атомов в этих областях. Если сегрегации атомов достаточно большие, то наблюдается индуцированное излучением выделение частиц. Обзоры по этому вопросу представлены в работах [26, 167], а некоторые детали происходящих процессов обсуждаются в главах 12 (см. 12.3.2) и 20 (см. 44).

3.6.3. Конденсация точечных дефектов

Роль источников и стоков точечных дефектов в формировании деталей структуры, связанных с конденсацией точечных дефектов, была установлена при изучении ямок травления. Они образуются на электрополированной поверхности алюминиевых монокристаллов при их охлаждении после нагрева. Образование ямок травления связано с конденсацией вакансий на поверхности образца. В поликристаллических образцах ямки не наблюдались вблизи

высокоугловых границ, что свидетельствует об обеднении вакансиями объемов вблизи границы. В областях, удаленных от свободной поверхности материала, точечные дефекты при конденсации образуют дислокационные петли, тетраэдры дефектов упаковки и поры, что наблюдалось при электронно-микроскопических исследованиях на просвет. Конденсационные процессы увеличивают неоднородность микроструктуры в поликристаллических материалах. Так как конденсация точечных дефектов происходит по механизму зарождения и роста, то требуется определенное критическое пересыщение материала дефектами. Следовательно, образование обедненных выделениями зон вблизи границ свидетельствует о пониженной концентрации точечных дефектов вблизи границы по сравнению с остальным объемом материала из-за аннигиляции точечных дефектов на границах. За исключением когерентных двойников и малоугловых границ все остальные типы границ являются идеальными стоками для вакансий; таким образом, ширина обедненной зоны контролируется диффузией [71].

3.7. ВЛИЯНИЕ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ

В последнее время стало ясно, что микроструктура кристаллов, растущих из твердого состояния, зависит от способа роста. Дефектная структура, являющаяся результатом фазового превращения в твердом состоянии или превращения жидкость—твердое тело, обсуждается в главах 13, 14—16, 25 и 28. В настоящем разделе описаны изменения в микроструктуре при генерации вакансий, дислокаций и двойников движущимися границами. Современное состояние этого вопроса обсуждается в обзоре Глейтера [71].

Генерация вакансий. Генерирование вакансий мигрирующей границей изучалось с помощью измерения коэффициентов диффузии, плотности, электрического сопротивления и морфологии выделений в области кристалла позади мигрирующей границы [65, 77]. В этих работах показано, что позади мигрирующей границы образуется пересыщение материала вакансиями. Наблюдаемое высокое пересыщение вакансиями объясняется в терминах дефектов роста, образующихся при миграции границы [69]. Дефект роста образуется при перескоке атома растущего кристалла в мигрирующую границу, так что в решетке растущего кристалла образуется вакансия. Избыток вакансий изменяет свойства кристалла и создает задерживающую силу, действующую на мигрирующую границу [69], которая может превышать при определенных условиях силу взаимодействия атомов примесей с мигрирующей границей [54].

Испускание дислокаций. Косвенные наблюдения дислокаций, образующиеся при миграции границы, возможны при изучении рекристаллизации материалов. Однако из-за большой плотности дислокаций перед рекристаллизационным фронтом интерпретация таких наблюдений не однозначна. Отличить дислокации, генерируемые мигрирующей границей, от дислокаций, образующихся в результате других процессов, можно только в том случае, если граница мигрирует в кристалл, свободный от дислокаций или имеющий их низкую плотность. Исследования такого типа были проведены на Cu, InP, InAs и Si [74], полученные при этом результаты подтверждают возможность генерации дислокаций движущейся границей [62, 74].

Генерация двухмерных дефектов решетки. Наиболее известными двухмерными дефектами решетки, генерируемыми мигрирующей границей, например при росте зерен, являются когерентные двойниковые границы (см. гл. 28, разд. 4.2). Для объяснения образования двойниковых границ при миграции границ зерен предложено несколько моделей. Двойники могут образовываться путем диссоциации границы зерна *А* на двойниковую границу *Д* и новую границу зерен *Б*. В другой модели предполагается, что двойниковые границы возникают, если растущее рекристаллизованное зерно встречает участок, лежащий точно в двойниковой ориентации к нему. Быстрый отвод дислокаций от этого участка делает его способным к росту в деформированную матрицу. В модели коалесценции считается, что двойниковые границы формируются при столкновении зерен, имеющих точную двойниковую ориентацию относительно друг друга. В модели дефектов роста двойниковые границы возникают из ошибок упаковки атомов в {111} плоскостях, которые происходят случайным образом. Обзор экспериментов по изучению миграции границ в бикристаллах методами оптической, термоионной, фотоэмиссионной, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской топографии дан в работе Глейтера [71]. Эти экспериментальные результаты не согласуются с первой, второй и третьей моделями. Наилучшее соответствие получено для модели дефектов роста. Прямые наблюдения формирования двойников в алюминии с помощью метода рентгеновской топографии, их формы, направлений роста хорошо согласуются с предсказываемыми на основе теории дефектов роста [62].

Глава 3. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

М. Рюле, М. Уилкенс (*M. Rühle, M. Wilkens* — Institut für Physik, Max — Planck — Institut für Metallforschung, 7000 Stuttgart 80, BRD)

1. ВВЕДЕНИЕ

В 50-е годы после того, как просвечивающие электронные микроскопы начали выпускаться промышленностью, стали быстро реализовываться их возможности в применении к фундаментальным и прикладным исследованиям в области физического металловедения и материаловедения. В течение нескольких лет предельное разрешение на прямом изображении деталей структуры твердого тела, ограниченное ранее в световой микроскопии длиной волны в доли микрометров, было доведено до ~1 нм, а также появились принципиально новые возможности в исследовании со сверхвысоким разрешением на почти атомном уровне. Но в то же время стало ясно, что просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) отличается от классической световой микроскопии тем, что при ее применении, в частности, к кристаллическим образцам требуются значительно более глубокие знания о взаимодействии электронных волн с материалом, чем в случае световой микроскопии. В случае ПЭМ необходимо учитывать неоднородности кристалла (дефекты решетки, выделения и т. д.), упругое взаимодействие электронов, формирующих изображение, с атомами образца, а при локальном исследовании материала — и неупругое взаимодействие.

Настоящая глава представляет собой краткое, не претендующее на полноту, введение в ряд методов получения изображения дефектов решетки различного сорта и выделений при помощи *дифракционного контраста*, образованного главным образом упругим взаимодействием электронов и проблемы новой области — *аналитической электронной микроскопии*, базирующейся на неупругом взаимодействии. Другие более специальные вопросы ПЭМ, такие как Лорренцева микроскопия ферромагнитных доменов, высоковольтная электронная микроскопия (например, эффект критического ускоряющего напряжения) не рассматриваются вообще.

Читателю рекомендуется сначала изучить Приложение (в конце главы) — *элементы кинематической теории*, которое содержит основные сведения, необходимые для понимания содержания этой главы. Приложение может использоваться и как введение в гл. 4.

2. АППАРАТУРА

В настоящее время техника современных электронных микроскопов развита настолько, что используемые приборы с приставками практически полностью обеспечивают все условия, необходимые для изучения кристаллических и некристаллических тонких пленок. Некоторые существенные свийства этих приборов кратко рассмотрены ниже.

Разрешение электронного микроскопа определяется погрешностями магнитных линз, в частности, *сферической аберрацией* объективной линзы. Для *оптимального угла апертуры объектива* α_{opt} может быть достигнуто предельное разрешение $r_{\min}$:

$$\alpha_{opt} = A\lambda^{1/4}C_s^{-1/4}; \quad r_{\min} = B\lambda^{3/4}C_s^{1/4}, \tag{1}$$

где λ — длина волны падающих электронов; C — постоянная сферической аберрации; A и B — постоянные, их величины зависят от способа, которым комбинируются различные вклады в погрешность линз [56].

Высокоразрешающие приборы (с ускоряющим напряжением 200—300 кВ) имеют разрешение по точкам $\leqslant$0,25 нм. Для достижения предельного разрешения необходимо выполнение ряда требований по стабилизации высокого напряжения и коррекции линз. Полюсный наконечник объективных линз имеет узкий зазор и малые отверстия, так что в таких приборах образцы могут перемещаться только в очень ограниченных пределах.

Для электронно-микроскопических исследований в материаловедении предельное разрешение обычно не является необходимым. В этих исследованиях более важно, чтобы образец мог перемещаться и наклоняться в самых широких пределах и чтобы в аналитических микроскопических исследованиях могли регистрироваться различные сигналы в отраженных электронах и рентгеновских лучах. Линзы стандартных приборов имеют полюсные наконечники с большими отверстиями, что позволяет перемещать образец и устанавливать для аналитических целей детектор. Но вследствие этого разрешение прибора ухудшается до 0,4 нм. Однако его достаточно для большинства исследований в материаловедении.

Электронные микроскопы можно условно разделить на три части в соответствии с их функциями: осветительная система, состоящая из электронной пушки и конденсорных линз, дающая тонкий электронный пучок для освещения образца; объективные линзы, расположенные непосредственно за образцом и служащие для получения дифракционных картин и первого увеличенного изображения образца; система увеличения для получения конечного изображения. Кроме оптических частей микроскопы содержат камеру образца (систему установки образца) и регистрирующую систему [56, 60].

Осветительная система формирует падающий на образец частично когерентный пучок электронов регулируемого размера, интенсивности и угла расходимости. Термин когерентность относится к интервалу сдвигов фаз в пучке, когда он достигает образца. Если электроны вылетают из точечного источника, то все длины волн электронов внутри пучка находятся в одной фазе относительно друг друга и освещение образца таким пучком является когерентным. Однако, если источник электронов настолько большой, что фазового соответствия между волнами электронов нет, то такое освещение полностью некогерентное. На самом деле нить катода электронного микроскопа обеспечивает промежуточные условия между этими двумя крайними случаями и освещение следует рассматривать как частично когерентное [108]. В ПЭМ размер области образца a, в которой освещение является коге-

рентным, связан с угловой апертурой освещения α_1 соотношением [39]

$$a = \lambda/(2\alpha_1). \quad (2)$$

Полевые эмиссионные пушки имеют очень маленькую величину α_1, которая приводит к большой когерентной длине.

Заряженные электроны сильно взаимодействуют с образцом, через который они проходят: сечение рассеяния σ_e электронов значительно больше сечения рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей (см. Приложение). Толщина образца находится в пре-

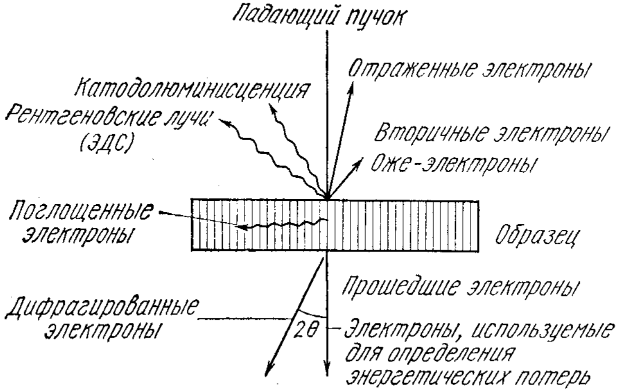


Рис. 1. Электроны и электромагнитные волны, излучаемые просвечиваемым образцом в результате упругого и неупругого рассеяния или дифракции падающих электронных волн

делах 10 нм — 1 мкм и зависит от типа изображения и ускоряющего напряжения микроскопа. Существуют различные способы электрохимического утонения проводящих материалов [115] и ионного утонения непроводящих материалов [116].

Облучаемый высокоэнергетичными электронами образец испускает электроны разных типов и электромагнитные волны. Последние возникают из-за процессов упругого и неупругого рассеяния. Для различных способов формирования изображения используются разные сигналы от образца. Изучая упруго рассеянные электроны, можно получить сведения о кристаллической структуре и дефектах образца (в формировании изображения на микрофотографиях участвуют и неупруго рассеянные электроны, вносящие вклад в интенсивность фона). Исследования неупруго рассеянных электронов и других волн, испускаемых образцом (рис. 1), позволяют определить химический состав и строение поверхности образца.

Микроскоп может работать в различных режимах, как кратко описано ниже. Для более подробного ознакомления отсылаем читателя к специальным руководствам по электронной микро-

скопии, перечень которых приводится в библиографическом списке.

В *обычном просвечивающем режиме* электронный микроскоп позволяет получать изображение в светлом (СП) и темном (ТП) полях или изображение решетки (рис. 2). Светлопольное (темнопольное) изображение образуется, когда для его получения используется только один проходящий (дифрагированный) пучок.

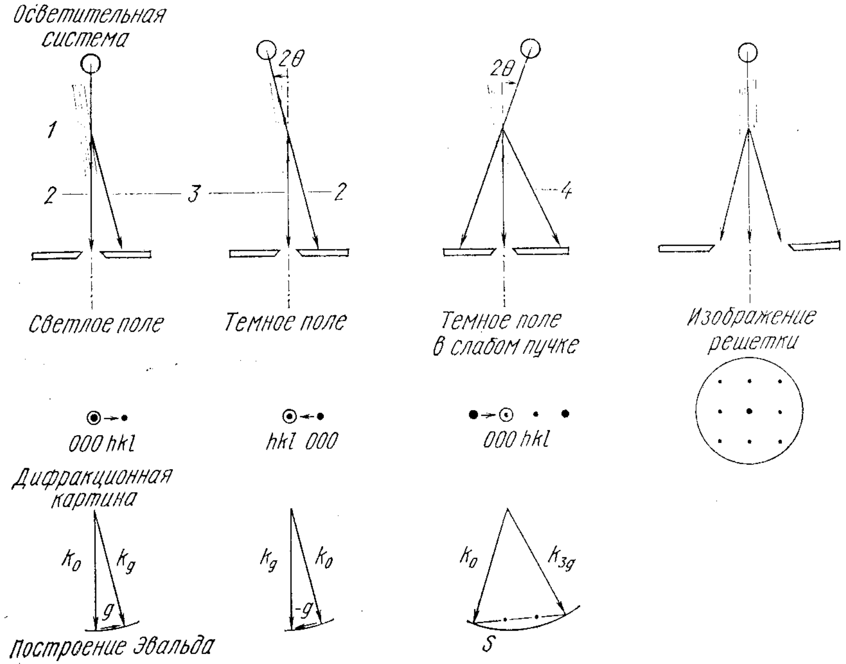


Рис. 2. Диаграмма хода лучей (включая построение сферы Эвальда): *1* — дифрагирующие плоскости; *2* — прошедший пучок; *3* — дифрагированный пучок; *4* — сильный дифрагированный пучок

Апертура объектива предохраняет от попадания всех других пучков в регистрирующую систему. Обычно образец ориентируется таким образом, что для некоторой группы плоскостей решетки почти полностью выполняется условие Брэггов. В таком случае образуется только один диафрагированный пучок (кроме падающего), см. разд. 4. Если для формирования изображения берется слабый темнопольный пучок, то получается темнопольное изображение в слабом пучке (ТПСП) [26].

Изображение решетки образуется при интерференции по крайней мере двух пучков в плоскости изображения объективной линзы. Полосы решетки можно наблюдать, если для изображения используется несколько систематических пучков (отраженных от искомых плоскостей), а изображение структуры получается при использовании множества пучков, имеющихся в Лауэ-зоне

нулевого порядка. Для получения изображения с высоким разрешением необходима специальная переналадка микроскопа ([108, 114], см. разд. 9).

Объективная линза формирует дифракционную картину в своей задней фокальной плоскости (рис. 3). Первое изображение объекта повернуто на 180° относительно дифракционной картины. Последующими промежуточными и проекционными линзами эта дифракционная картина увеличивается. Информация, получаемая из нее, приводится в разд. 3.

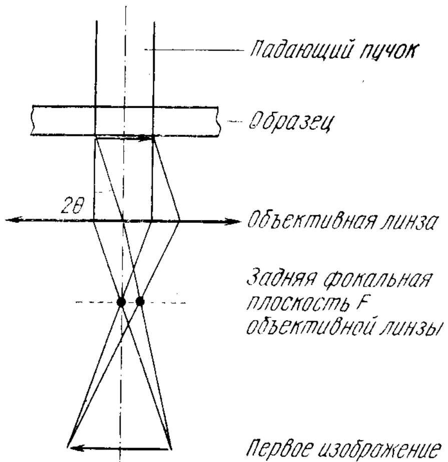


Рис. 3. Ход лучей в области объективной линзы электронного микроскопа. Дифракционная картина образуется в задней фокальной плоскости (F) объективной линзы, а первое изображение I объекта 0 лежит в плоскости I. Первое изображение объекта повернуто на 180° относительно дифракционной картины

При получении изображения способом *растровой просвечивающей электронной микроскопии* (РПЭМ) электронный пучок в виде тонкого зонда фиксируется на образце с помощью предполя объективной линзы. Зонд сканирует по образцу (с помощью отклоняющих катушек), и регистрируется интенсивность прошедшего пучка.

Обычно в материаловедении РПЭМ применяется для аналитической микроскопии (см. разд. 10), когда зонд фиксируется на малой ограниченной площади, и для определения химического состава образца исследуются либо энергетические потери прошедших электронов (ЭППЭ), либо рентгеновские лучи, возбужденные в образце (обычно с помощью спектрометра энергетической дисперсии). Использование зонда очень маленького размера (<10 нм) часто ограничено из-за значительного увеличения при этом скорости загрязнения образца [60]. В РПЭМ отраженные электроны можно собирать так же, как и вторичные. Растровые микрофотографии подобны получаемым на обычном растровом электронном микроскопе. С их помощью можно получать информацию о топографии поверхности образца.

3. ИНФОРМАЦИЯ, ИЗВЛЕКАЕМАЯ ИЗ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

3.1. КАРТИНА ТОЧЕЧНОЙ ДИФРАКЦИИ

Дифракционная картина дает кристаллографическую информацию, качественную идентификацию фаз и ориентационные соотношения между кристаллами и направлением падающего

пучка электронов. Для точного определения ориентации могут использоваться картины Кикучи (см. 3.2), а метод сходящегося пучка позволяет устанавливать симметрию кристалла.

Возможности и точность анализа дифракционных картин обсуждаются во многих работах по электронной микроскопии и специальных статьях (например, [4]). Важными факторами, влияющими на точность, являются: фактор формы, описанный в Приложении, который определяет распределение интенсивности в обратном пространстве; инструментальное центрирование и расходимость пучка; совершенство образца; кривизна сферы Эвальда и ее ориентация по отношению к фольге; двойная дифракция.

3.1.1. Двойная дифракция

Из анализа структурного фактора следует, что для кристалла определенной симметрии некоторые узлы обратной решетки не существуют (имеют нулевую интенсивность). Однако каждый дифрагированный пучок внутри кристалла может действовать как падающий пучок и давать дифрагированные электроны в узлах обратной решетки, запрещенных правилом структурного фактора, особенно, если есть одновременно несколько ориентаций с различными рефлексами ненулевой интенсивности. Например, в кубической структуре алмаза рефлекс (002) не разрешен, но это отражение может возникнуть в фольге [110] из-за двойной дифракции: если отражают плоскости $(1\bar{1}1)$, то этот отраженный пучок может выступать в роли первичного пучка для плоскостей $(\bar{1}11)$, что дает полное отражение $g_1 + g_2 = (\bar{1}11) + (\bar{1}11) = (002)$.

3.1.2. Дифракция от упорядоченных кристаллов

Симметрии упорядоченных кристаллических структур часто отличны от симметрии разупорядоченных кристаллических структур. Это приводит к появлению сверхструктурных рефлексов в положениях, запрещенных для разупорядоченной структуры. Интенсивность сверхструктурных рефлексов соответствует разности атомных структурных факторов разных атомов в отличие от интенсивности основных рефлексов, которая соответствует сумме структурных факторов. Рассмотрим, например, сверхструктуру типа B2. Она основана на о. ц. к. структуры решетки CsCl с атомами сорта A в положении 000 и атомами сорта B в $^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$. Структурный фактор при полном упорядочении

$$\left.\begin{aligned} &F = f_A + f_B \quad \text{для} \quad h+k+l = \text{четному числу — основные рефлексы,}\\ &F = f_A - f_B \quad \text{для} \quad h+k+l = \text{нечетному числу — сверхрешеточные рефлексы.}\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Соответствующие дифракционные картины показаны на рис. 4, *а*. В общем, сверхструктуры можно идентифицировать, исходя из дифракционной картины либо сравнением с рассчитанным структурным фактором для различных возможных структур, либо аналитическим методом, который можно рассматривать как обратный расчетам структурного фактора [74]. В этом методе упорядоченная решетка представляется суперпозицией концентрационных волн. Теоретически это позволяет точно определить реальное пространство решетки из полного набора экспериментально определенных дифракционных векторов сверхструктуры.

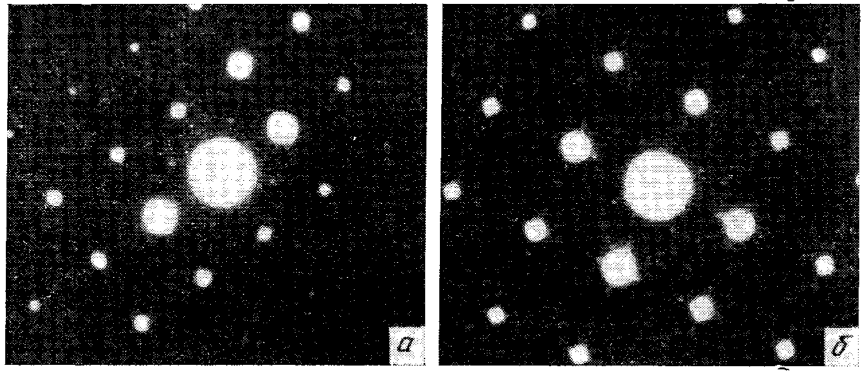
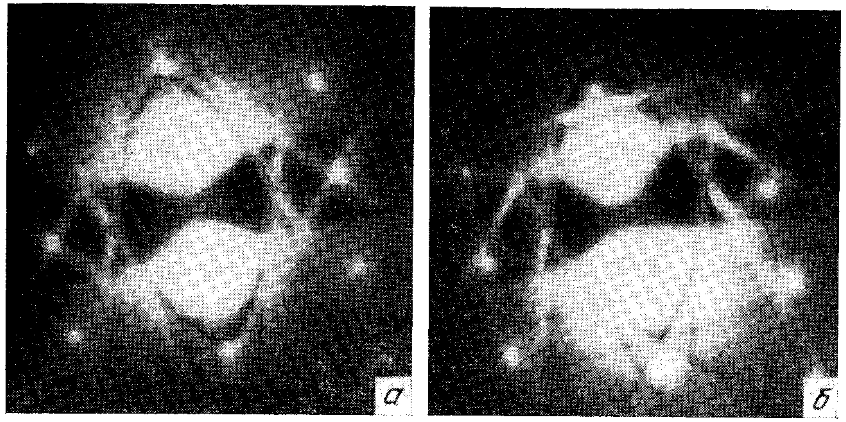


Рис. 4. Дифракционные картины от упорядоченных кристаллов:
а — дифракция от упорядоченного сплава β-AlNi (сверхрешетка B2), ось зоны [100], видны сверхструктурные рефлексы; *б* — дифракция от упорядоченного сплава Ta—O, ось зоны [110], в дифракционную картину вносят вклад различные ориентационные варианты доменов

Этот метод использовался для идентификации сверхструктур растворов замещения и внедрения [29]. Однако при корректном рассмотрении определить сверхструктуру в любом случае, исходя только из дифракционных картин, нельзя. Если упорядоченная структура имеет не кубическую симметрию, как во многих разупорядоченных кубических сплавах, то могут существовать несколько вариантов ориентаций. На рис. 4, *б* показана, например, дифракционная картина образца (110) упорядоченной фазы внедрения Ta — O. Причиной возникновения сверхструктурных пятен являются малые упорядоченные домены. Если площадь образца, ограниченная диафрагмой, больше размера домена, то в дифракционную картину вносят вклад домены различных ориентаций, и определить сверхструктуру только из дифракционной картины невозможно. Размер, форму и количество различных вариантов упорядоченных доменов можно определить по результатам темнопольных изображений в сверхструктурных рефлексах.

3.2. КИКУЧИ-ЛИНИИ

При взаимодействии с атомами образца электроны могут рассеиваться неупруго. Эти потери энергии электронов находятся в пределах сотен электронвольт. Неупруго рассеянные электроны при выполнении закона Брэггов для отражающих плоскостей



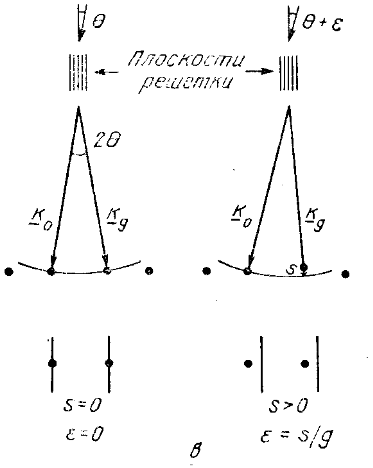


Рис. 5. Кикучи-линии на дифракционной картине:
а — дифракционная ошибка (отклонение от точного отражающего положения) $s \approx 0$; *б* — $s > 0$; *в* — диаграмма сдвига кикучи-линий при наклоне ε

могут затем когерентно дифрагировать. Так как процессы неупругого рассеяния проходят в разных направлениях, направления последующих когерентных рассеяний образуют два конуса с полууглами при вершине (90° — θ). Эти конусы пересекаются плоскостью экрана. Получаются пары линий, которые отличаются от фона. *Темная линия*, интенсивность которой меньше фона, расположена ближе к нулевому узлу обратного пространства,

чем соответствующая ей *светлая линия*, интенсивность которой выше интенсивности фона. Для того, чтобы *кикучи-линии* наблюдались, должны выполняться два условия. Первое из них — кристалл должен быть достаточно толстым, чтобы имели место процессы неупругого рассеяния. Второе — кристалл должен быть почти совершенным и, главное, не иметь изгибов. Ширина линий определяется интервалом изменения кривизны кристаллических плоскостей при прохождении пучком данной толщины кристалла. Если этот интервал слишком велик, то линии сливаются с фоном, так как их интенсивность распределяется в пределах большого угла.

Картину кикучи-линий можно использовать для определения ориентации кристалла по отношению к падающему электронному пучку. Это можно делать двумя способами. Либо нужно идентифицировать три пары кикучи-линий, и тогда можно рассчитать ориентацию, либо картину кикучи-линий можно сравнить с кикучи-картинами [114]. Ориентация образца по отношению к пучку электронов может быть определена с точностью лучшей, чем 0,3 %. Из относительного расположения кикучи-линий и дифракционных пятен, как показано на рис. 5, можно определить и дифракционную ошибку [1] s (см. разд. 4).

3.3. ДИФРАКЦИЯ В СХОДЯЩЕМСЯ ПУЧКЕ

Размер области, дающей дифракционную картину, можно существенно уменьшить (подобно тому, как в РПЭМ), если пучок электронов сфокусировать на образец. В этих условиях почти невозможно сохранить параллельное освещение образца, так как появляется некоторая сходимость пучка. В результате дифракционные «пятна» становятся «дисками». При угле сходимости $\alpha < 2\theta_B$ дополнительных трудностей не возникает, так как диски не перекрываются.

В распределении интенсивности дифракционных дисков содержится значительная информация [111].

1. Каждый дифракционный диск возникает точно от одной и той же малой области (микродифракция) без какого-либо сдвига вследствие погрешности линз. Следовательно, получаемую при этом дифракционную картину можно использовать для определения ориентации и кристаллической структуры этой малой освещенной области.

2. Каждый диск является результатом дифракции одной и той же области кристалла для некоторого интервала ориентаций падающего пучка. Это означает, что дифракционные диски (картины дифракции электронов в сходящемся пучке — ДЭСП) представляют собой двумерные карты распределения интенсивности

[1] В отечественной литературе величину s часто называют отклонением от точного отражающего положения. *Прим. перев.*

дифракции в зависимости от угла между падающим пучком электронов и определенным кристаллографическим направлением.

Из тонкой структуры картин ДЭСП можно с высокой точностью определить параметры решетки кристалла. Изменение брэгговского угла $\Delta\theta$ приводит к изменению положений линий внутри дифракционной картины. Этот метод позволяет с высокой точностью измерять относительные изменения параметров решетки, в то время как абсолютные значения этим методом с большой точностью определить невозможно.

Если изменение параметров решетки сплава или соединения прямо и однозначно связано с их химическим составом, то химический состав легко установить из положения линий на картинах ДЭСП. Например, локальную концентрацию углерода в двухфазной стали можно определить с точностью $<0{,}1\%$ [111]. Пространственное разрешение (включая уширение пучка) зависит от геометрии электронного зонда.

По картинам ДЭСП также можно определить локальные напряжения и толщину фольги. Более того, ДЭСП позволяет определить симметрию и пространственную группу кристаллов [111].

3.4. МУАРОВЫЕ КАРТИНЫ

Муаровые картины возникают из-за наложения кристаллов в составных (композитных) фольгах или в двух- или более фазных системах. Следует рассмотреть два общих случая.

1. Если два семейства параллельных плоскостей с различными межплоскостными расстояниями находятся в отражающем положении, то образуются параллельные муаровые полосы. Когда параметры решеток отличаются только по величине ($d_1 = 1/g_1$ и $d_2 = 1/g_2$), то будет наблюдаться серия полос с расстояниями между ними $d = 1/\Delta g = 1/|g_1 - g_2|$.

2. Если дифрагируют одновременно семейства плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d, повернутые относительно друг друга на угол α, то образуются муаровые полосы вращения. В этом случае расстояние между полосами $d_r = 1/g \sin\alpha$.

Иногда необходимо отличить муаровые полосы, возникающие от других периодических дефектов в кристаллах, например группы параллельных дислокаций. Легче всего это можно сделать, получив изображение той же области с другими дифракционными векторами, так как направление муаровых полос обычно перпендикулярно дифракционному вектору.

4. ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИОННОГО КОНТРАСТА

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Дифракционный контраст дефектов в кристаллических образцах является, в основном, проблемой дифракции высокоэнергетичных электронов в несовершенных кристаллах. В большинстве случаев для получения изображения дефектов решетки (дислокаций, дефектов упаковки и т. д.) достаточно иметь электрон-

но-оптическое разрешение ~1 нм. Поэтому можно пренебречь погрешностями объективной линзы. Предположим, что объективная линза сфокусирована на нижнюю поверхность образца, через которую пучок электронов выходит из образца. Тогда для целей настоящего раздела достаточно рассчитать волновую функцию электрона на нижней поверхности образца, полагая систему электронно-оптического изображения совершенной.

В первой части этого раздела рассматривается дифракция в совершенном кристаллическом образце. Во второй части будет показано, как эта дифракционная теория должна быть развита для образцов, содержащих дефекты решетки. Эффектами отражения электронов, обусловленным средним внутренним потенциалом кристалла, пренебрегаем.

4.2. ОБРАЗЕЦ, ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА И ДИФРАКЦИОННАЯ ОШИБКА

Рассмотрим кристалл с постоянной толщиной t порядка 100 нм. Начало декартовой системы координат расположим на верхней поверхности кристалла, ось z (единичный вектор $\vec{e}_z$) направим вниз перпендикулярно поверхности образца. Боковые размеры кристалла L_x и L_y на порядок больше величины t. В соответствии с Приложением это означает, что распределение интенсивности $|F(\vec{k})|^2$ в узле обратного пространства g имеет форму стержня или шипа с осью, параллельной $\vec{e}_z$ и длиной $1/t$. Это показано на рис. 6, где изображено сечение сферы Эвальда и волновой вектор падающей волны $\vec{k}_0$. Отметим, что этот рисунок выполнен не в масштабе; полагая дифракционный вектор g_1 равным $(0,2\ нм)^{-1}$ и $k_0 = 1/\lambda = (3,7\ фм)^{-1}$ (при энергии электронов 100 кэВ), получим $k_0/g_1 = 54$. Поэтому можно считать, что около рефлексов низкого порядка сфера Эвальда настолько плоская, что, если она пересекает стержень одного узла обратного пространства, то будет пересекать и соседние узлы обратного пространства.

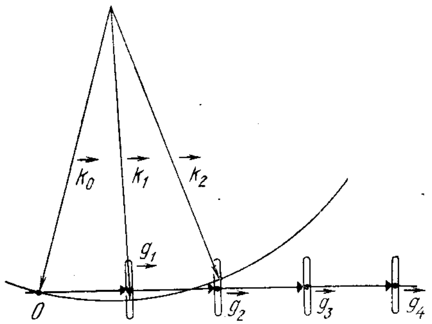


Рис. 6. Сфера Эвальда в обратном пространстве. Распределение интенсивности $|F(\vec{k})|^2$ вокруг узлов обратной решетки имеет форму стержня, длина которого обратно пропорциональна толщине образца. Дифракционная ошибка s положительна для $\vec{g} = \vec{g}_1$ и отрицательна для $\vec{g} = \vec{g}_2 = \vec{g}_3 = \vec{g}_4$

Следовательно, в общем случае при дифракции высокоэнергетичных электронов действует одновременно несколько брэгговских отражений, и из кристалла кроме первичной волны выходят еще несколько дифрагированных волн. Но образец можно ориентировать так, что будет существовать только одна сильная дифрагированная волна. Тогда мы говорим о *двухлучевом случае* (первичный + дифрагированный луч). Изображения, полученные в любом из этих двух пучков, называются изображениями в сильном пучке. Кроме того, изображение, полученное в очень слабом пучке, называется *изображением в слабом пучке*.

Направление падения первичного пучка по отношению к образцу можно характеризовать *дифракционной ошибкой* s_g или просто s, которая представляет собой расстояние между рассматриваемым узлом обратного пространства и точкой на стержне интенсивности, где его пересекает сфера Эвальда. Величина s положительна (отрицательна), когда узел g лежит внутри (снаружи) сферы Эвальда. Если θ — угол скольжения между направлением $\vec{k}_0$ и плоскостями решетки, принадлежащими g, а θ_g — соответствующий брэгговский угол, то

$$s = g\,\Delta\theta \text{ с } \Delta\theta = \theta - \theta_g. \qquad (4)$$

4.3. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ

Существенным отличием динамической теории дифракции от кинематической является, как подчеркивается в Приложении, то, что все плоские волны дифрагируют одинаково при отсутствии поглощения и полном сохранении интенсивности. Существует несколько способов формулирования динамической теории совершенного кристалла. Здесь мы кратко рассмотрим классический подход, впервые развитый Бете [11]. Другого способа коснемся позднее при рассмотрении кристалла с дефектами решетки.

Согласно Бете, независящее от времени уравнение Шредингера с периодическим потенциалом решается в терминах независимых собственных решений или блоховских волн ψ_B. В общем случае блоховские волны можно записать в форме

$$\psi_B(\vec{r}) = b(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{K}\vec{r}), \qquad (5)$$

где $\vec{K}$ — волновой вектор для электрона данной энергии и данного направления. Функция $b(\vec{r})$ имеет ту же периодичность, что и кристалл. В двухлучевом случае, которым мы ограничимся, существуют две независимые блоховские волны, соответствующие данной тангенциальной компоненте $\vec{K}$, параллельной поверхности кристалла, в которую входят электроны. Предположим, что вектор двухлучевой дифракции $\vec{g}$ перпендикулярен $\vec{e}_z$ и что начало координат лежит в отражающей плоскости кристалла. Перед тем, как привести решение, введем обозначения, которые будут использоваться в дальнейшем. Важным параметром является *экстинкционная длина*

$$\xi_g = \vec{k}_0 V_c \pi / F_s(g), \qquad (6)$$

где V_c — объем элементарной ячейки; F_s — структурная амплитуда (см. Приложение). Для рефлексов низкого порядка ξ_g имеет размер нескольких десятков нанометров. Кроме ξ_g, используем обозначения «волновых чисел»:

$$1/\xi_g = \sigma_0; \quad \sigma \equiv \sigma(\omega) = \sigma_0 (1 + \omega^2)^{1/2}; \quad \omega = s\xi_g, \tag{7}$$

где ω — «нормализованная» дифракционная ошибка [1]; σ — обратная величина эффективной длины $\xi_{g,\,eff}$ и является функцией ω. Искомое решение в этих обозначениях [56]:

$$\left.\begin{aligned} \psi_B^{(1)} &= c_0^{(1)} \exp\left[2\pi i (\vec{K}_0^{(1)} \cdot \vec{r})\right] + c_g^{(1)} \exp\left[2\pi i (\vec{K}_g^{(1)} \cdot \vec{r})\right], \\ \psi_B^{(2)} &= c_0^{(2)} \exp\left[2\pi i (\vec{K}_0^{(2)} \cdot \vec{r})\right] + c_g^{(2)} \exp\left[2\pi i (\vec{K}_g^{(2)} \cdot \vec{r})\right]; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned} c_0^{(1)} &= c_g^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{\omega}{(1+\omega^2)^{1/2}}\right]^{1/2}, \\ c_g^{(1)} &= -c_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{\omega}{(1+\omega^2)^{1/2}}\right]^{1/2}, \\ \vec{K}_0^{(l)} &= \vec{k}_0 + \Delta\vec{k}^{(l)}, \quad \vec{K}_g = \vec{K}_0^{(l)} + \vec{g}, \quad l = 1,\ 2, \\ \Delta\vec{k}^{(1)} &= {}^1\!/_2 (s + \sigma)\vec{e}_z, \quad \Delta\vec{k}^{(2)} = {}^1\!/_2 (s - \sigma)\vec{e}_z, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

где $\Delta k^{(l)}$ — «собственные числа»; $c_n^{(l)}$ ($n = 0,\ g$) — компоненты «собственных векторов» уравнения Шредингера. Легко видеть связь между уравнениями (5) и (8), если фазовый множитель $\exp\left(2\pi i \vec{K}_n^{(l)} \cdot \vec{r}\right)$ расположить перед двумя членами $\psi_B^{(l)}$ уравнения (8). Зная ψ_B, находят такую линейную комбинацию $\psi_B^{(l)}$:

$$\psi = \varphi^{(1)} \psi_B^{(1)} + \varphi_2 \psi_B^{(2)}, \tag{10}$$

которая удовлетворяла бы граничным условиям на поверхности образца при $z = 0$, где частичные волны с волновым вектором $\vec{K}_0$ должны объединяться в единую волну, соответствующую падающей первичной волне:

$$\psi_0 = \varphi_0 \exp\left[2\pi i (\vec{K}_0 \cdot \vec{r})\right], \quad \varphi_0 = 1 \quad \text{для} \quad z < 0. \tag{11}$$

Кроме того, обе частичные волны с волновыми векторами $\vec{K}_g$ должны исчезать при $z = 0$. В нашем случае это ведет к

$$\varphi^{(1)} = c_0^{(1)}, \quad \varphi^{(2)} = c_0^{(2)}. \tag{12}$$

На нижней поверхности кристалла при $z = t$ блоховские волны разлагаются на свои частичные волны (имеющие те же самые

[1] В отечественной литературе величину ω часто называют параметром отклонения от точного отражающего положения. *Прим. перев.*

индексы 0 или g), интерферируют и образуют плоскую волну ниже образца. Таким образом, для $z > t$ получим

$$\psi_0 = \varphi_0(t) \exp\left[2\pi i (\vec{k}_0 \cdot \vec{r})\right]; \quad \psi_g = \varphi_g(t) \exp\left[2\pi i (\vec{k}_g \cdot \vec{r})\right], \tag{13}$$

где $\vec{k}_g = \vec{k}_0 \quad s\vec{e}_z + \vec{g}$; $|\vec{k}_g| = |\vec{k}_0|$;

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0(t) &= \cos \pi\sigma t - i \frac{\omega}{(1+\omega^2)^{1/2}} \sin \pi\sigma t; \\ \varphi_g(t) &= i \frac{\omega}{(1+\omega^2)^{1/2}} \sin \pi\sigma t. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

4.4. НОРМАЛЬНОЕ И АНОМАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Высокоэнергетичные электроны, проходя через кристалл, кроме упругого рассеяния на атомах испытывают также неупругое рассеяние, обусловленное взаимодействием с термическими колебаниями атомов кристалла (фононами) или с электронами кристалла (возбуждая плазмоны или вызывая возбуждения внутренней оболочки). Таким образом, энергия перераспределяется между высокоэнергетичным электроном и кристаллом, что ведет к потере когерентности волновых полей упруго и неупруго рассеянных электронов. Этот эффект может быть формально описан как «поглощение», хотя, конечно, неупруго рассеянные электроны не являются на самом деле поглощенными. Это поглощение различно для разных блоховских волн и зависит от распределения электронной плотности высокоэнергетичного электрона $|\psi_B|^2$ по отношению к положениям атомов [50]. Исходя из уравнений (8) и (9), легко показать, что $|\psi_B^{(1)}|^2$ имеет максимум электронной плотности на плоскостях решетки, характеризуемых g, и минимум между ними; для $|\psi_B^{(2)}|^2$ справедливо обратное:

$$\begin{aligned} |\psi_B^{(1)}|^2 &= 1 + \frac{1}{(1+\omega^2)^{1/2}} \cos 2\pi (\vec{g} \cdot \vec{r}), \\ |\psi_B^{(2)}|^2 &= 1 - \frac{1}{(1+\omega^2)^{1/2}} \cos 2\pi (\vec{g} \cdot \vec{r}). \end{aligned} \tag{15}$$

Следовательно, $\psi_B^{(1)}$ взаимодействует с кристаллом более интенсивно и, значит, поглощается сильнее, чем $\psi_B^{(2)}$. Мы разделяем поглощение на *нормальное* поглощение, которое испытывает электроны, проходя через кристалл, выведенный из брэгговского положения, и *аномальное* поглощение, обусловленное структурой $|\psi_B^{(l)}|^2$. Нормальное поглощение описывается добавлением общего множителя $\exp(-\mu_0 z/2)$, где μ_0 обычно выражается через «нормализованную» абсорбционную длину ξ_0' с $\mu_0 = 2\pi/\xi_0'$. Аномальное поглощение вводится добавлением положительной линейной части к $1/\xi_g$:

$$1/\xi_g \to 1/\xi_g + i(1/\xi_g'), \tag{16}$$

где обычно $\xi_g' \approx (10 \div 20)\,\xi_g$ [95]. Значения ξ_0' точно не известны, так как они зависят, например, от размера объективной апертуры. Нормальное поглощение играет роль масштабного фактора независимо от реальных дифракционных условий. Поэтому точная величина ξ_0' не требуется и для ускорения расчетов часто используется $\xi_0' = \xi_g'$.

Использование обозначений, введенных уравнениями (7), приводит с точностью до первого порядка ξ_g/ξ_g' к подстановке

$$\sigma \to \sigma + i\sigma'; \quad \sigma' = 1/[\xi_g'(1+\omega^2)^{1/2}], \tag{17}$$

что окончательно дает

$$\psi_B^{(l)} \sim \exp[-{}^1/_2\mu^{(l)}z], \quad l = 1,\ 2 \text{ при}$$

$$\mu^{(1)} = \mu_0 + 2\pi\sigma'; \quad \mu^{(2)} = \mu_0 - 2\pi\sigma', \tag{18}$$

т. е. $\psi_B^{(1)}$ ($\psi_B^{(2)}$) поглощается сильнее (слабее), ξ_g обычно оставляют нескорректированной при подстановке в $c_n^{(l)}$.

4.5. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВЕТЛОПОЛЬНАЯ И ТЕМНОПОЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТИ

Ту же самую подстановку, что и в уравнении (17), следует применить к аргументу $\pi\sigma t$ в уравнении (14). После алгебраических преобразований получаем светлопольную (I_0) и темнопольную (I_g) интенсивности:

$$\left.\begin{aligned} I_0 &= [\exp(-\mu_0 t)]\left[\cos h2\pi\sigma' t + \frac{\omega \sin h2\pi\sigma' t}{(1+\omega^2)^{1/2}} - \right. \\ &\left. - \frac{\sin h^2\pi\sigma' t + \sin^2\pi\sigma t}{1+\omega^2}\right], \\ I_g &= [\exp(-\mu_0 t)]\,\frac{\sin h^2\pi\sigma' t + \sin^2\pi\sigma t}{1+\omega^2}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

На рис. 7, *а* и *б* приведены $I_0(t)$ и $I_g(t)$ для $\omega = 0$ и $\omega = 1$. Видно, что полная интенсивность осциллирует между I_0 и I_g, максимум I_0 соответствует минимуму I_g и наоборот. Эти осцилляции обусловлены тем, что z-компоненты волновых векторов блоховских волн $\psi_B^{(1)}$ и $\psi_B^{(2)}$ отличаются из-за σ', что ведет к биению частичных волн, образующих ψ_0 и ψ_g соответственно. Полный период осцилляций $\Delta t = \xi_{g,eff} = \sigma^{-1}$, а амплитуда осцилляций уменьшается с увеличением $|\omega|$. Далее эти осцилляции ослабевают с увеличением t, что является следствием аномально сильного поглощения $\psi_B^{(1)}$, так как если $\psi_B^{(2)}$ ослабевает, то взаимодействие между частичными волнами, приводящее к осцилляциям, становится невозможным. На изображении образца клиновидной формы «маятниковые» осцилляции приводят к появлению

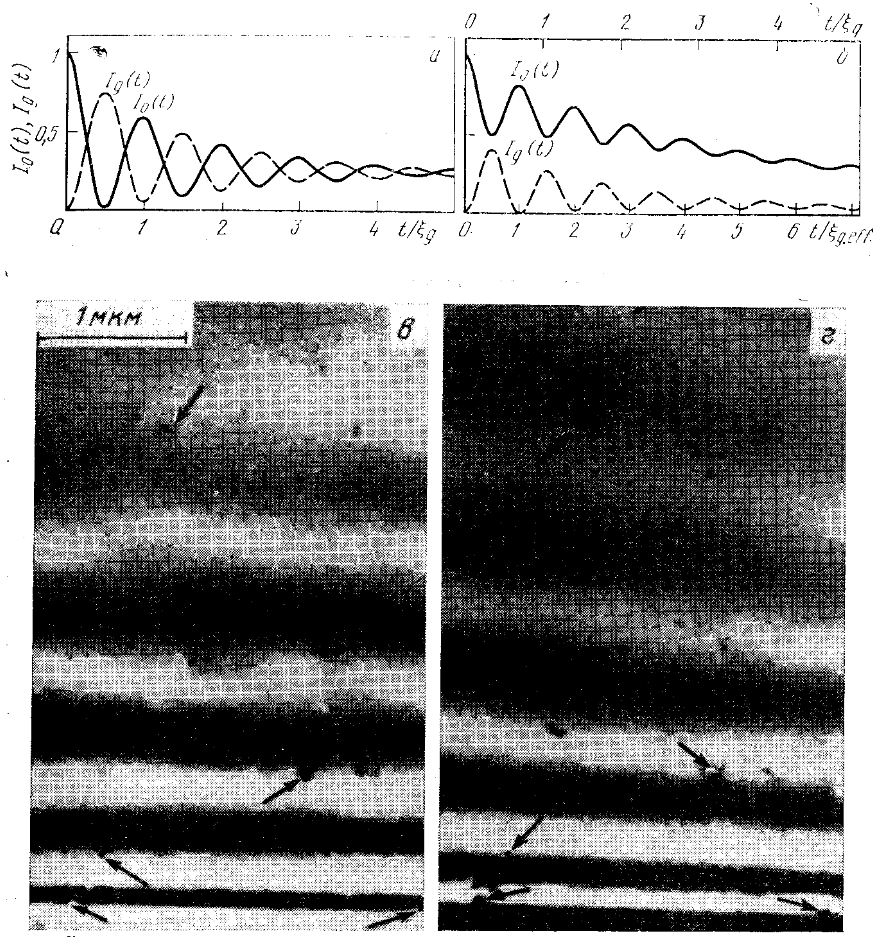


Рис. 7. Толщинные полосы, рассчитанные в двухлучевом приближении для $\xi_g' = \xi_0' = 10\xi_g$, в зависимости от толщины образца t (*а*, *б*):

а — дифракционная ошибка (параметр) $\omega = 0$; *б* — $\omega = 1$; *в* — толщинные полосы в меди, $\vec{g} = (111)$, $\omega = 0$, в светлом поле; *г* — то же, в темном поле. Стрелки указывают эквивалентные точки на изображении. Нижние стрелки указывают край образца

«толщинных полос» или «толщинных контуров» вдоль линии, соответствующей постоянной толщине образца (рис. 7, *в* и *г*).

На рис. 8, *а* и *б* приведены I_g и I_0 как функции ω для нескольких величин t. Они становятся осциллирующими с увеличением t; I_g симметрична относительно ω, а I_0 нет, максимум I_0 (т. е. более высокая прозрачность) наблюдается при $\omega > 0$. На рис. 8, *в* показана сложная система изгибных контуров.

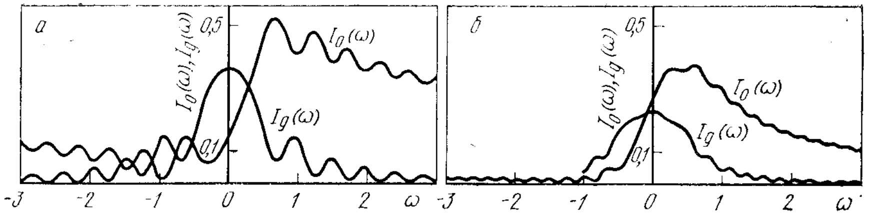


Рис. 8. Изгибные контуры, рассчитанные в двухлучевом приближении для $\xi_g' = \xi_0' = 10\xi_g$, в зависимости от ω при $t = 2{,}5\xi_g$ (*а*) и $t = 5\xi_g$ (*б*):
в — светлопольное изображение контуров в меди. Темные линии соответствуют ориентациям образца, в которых определенные группы плоскостей решетки находятся в брэгговском положении. Муаровые картины в центре изображения возникают из-за тонкого слоя оксида на поверхности образца

4.6. КОЛОНКОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Рассмотрим на рис. 9 точку C, находящуюся на нижней поверхности образца. Линии, проходящие через A и C и через B и C, параллельны волновым векторам $\vec{k}_0$ и $\vec{k}_g$ первичной и дифрагированной волны соответственно. Треугольник ABC известен как *треугольник Такаги* [113]. В работе [57] показано, что волновые функции ψ_0 и ψ_g в точке C определяются с очень хорошим приближением только параметрами образца внутри этого треугольника. Под параметрами подразумевают локальные толщину образца и ориентацию, т. е. локальную дифракционную ошибку и локальное смещение атомов из их положений в совершенной решетке. Для высокоэнергетичных электронов треугольник Такаги очень вытянутый: угол C равен $2\theta_g$, а брэгговский угол θ_g составляет 1° или меньше. Считая $t = 100$ нм, получим,

что расстояние AB не превышает нескольких нанометров. Следовательно, если изменения параметров образца на таком расстоянии достаточно малы, то ψ_0 и ψ_g в точке C можно рассчитать в предположении, что параметры образца вдоль «колонки» над C, т. е. в нашем случае вдоль оси z, те же самые, что и во всем образце. Это означает, что при расчете ψ_0 и ψ_g можно считать, что «колонковая» координата (z) является по существу единственной переменной, а боковые координаты (здесь x и y) играют лишь роль параметров. Такова суть *колонкового приближения*, введенного Хиршем и др. [55].

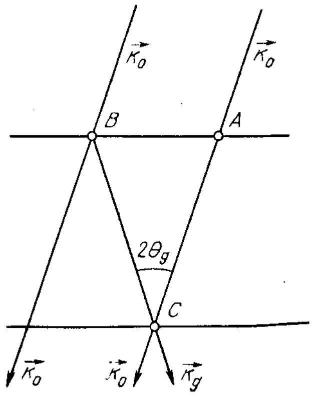


Рис. 9. Треугольник Такаги. Волновые функции ψ_0 и ψ_g в точке C определяются параметрами образца внутри треугольника ABC

4.7. ДИФРАКЦИЯ НА НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.7.1. Поле смещения

Дефекты решетки вызывают смещения атомов $\vec{R}(r_n) \equiv \vec{R}_n$ из их положений r_n в бездефектной решетке[1]. В общем, $|\vec{R}_n|$ порядка или меньше межатомного расстояния. Здесь мы для простоты полагаем, что смещения существенно не меняют расположения атомов внутри элементарной ячейки, и, следовательно, дефекты решетки не оказывают влияния на структурную амплитуду F_s. Рассмотрение ограничим случаем, когда $\vec{R}$ — непрерывная в пространстве функция, приводящая к появлению «деформационного контраста». Контраст, обусловленный дефектами упаковки и другими плоскостными дефектами, кратко рассмотрим в разделе 8.

4.7.2. Кинематическое приближение

Первое представление об интенсивностях $I_0(x, y)$ и $I_g(x, y)$ для совершенных и несовершенных кристаллов можно получить на основе кинематической теории дифракции, описанной в Приложении. Начнем с уравнения (П. 46), где пренебрежем, как обычно, членом $\vec{s}\cdot\vec{R}$ в экспоненте. Таким образом, кинематическая дифракционная амплитуда

$$F(\vec{s}) = \frac{F_s(\vec{g})}{V_c} \int_{V_c} \exp\{-2\pi i\,[\vec{g}\cdot\vec{R}(\vec{r}) + \vec{s}\cdot\vec{r}]\}\, d^3r, \qquad (20)$$

[1] Относительно обозначения $\vec{R}$ смотри сноску в разд. 5.2.

где интегрирование проводится по всему объему образца $V_c = L_x L_y t$ с $t \ll L_x$, L_y.

Дифрагированную интенсивность получим, подставив уравнение (20) в интеграл уравнения (П. 35). Мы полагаем, что $\vec{g}$ перпендикулярен оси z, и используем тот факт, что из-за малости брэгговского узла сфера Эвальда около $\vec{g}$ (почти) параллельна плоскости xy. Таким образом, дифференциал df_F в уравнении (П. 35) можно заменить на $ds_1 ds_2$ [координата s_3 в Приложении идентична дифракционной ошибке s в уравнении (4)]. Имея в виду, что в колонковом приближении x и y в $\vec{R}(x, y, z)$ играют роль не координат, а лишь параметров, можно провести и все интегрирование в уравнении (П. 35) с $F(\vec{s})$ в соответствии с уравнением (20) за исключением интегрирования вдоль оси z. После деления результата на площадь образца получим интенсивность дифрагированной волны на единицу площади:

$$I_g(x, y) = \left(\frac{E_s}{kV_c}\right)^2 \left| \int_0^t \exp\{-2\pi i [\vec{g}\cdot\vec{R}(z) + sz]\} dz \right|^2. \tag{21}$$

Таким образом, в соответствии с уравнением (6) амплитуда

$$\varphi_g(x, y; t) = \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_0 \int_0^t \exp\{-2\pi i [\vec{g}\cdot\vec{R}(x,y;z) + sz\} dz. \tag{22}$$

Сюда мы добавим амплитуду первичной волны φ_0, которая в рамках кинематического приближения постоянна ($|\varphi_0| = 1$). Уравнение (22) представляет собой *интеграл кинематического контраста*, полученный Хиршем и др. [55], которые показали, что следует добавить мнимую единицу.

Аргумент экспоненты в уравнении (22) можно переписать как

$$\vec{g}\cdot\vec{R}(z) + sz = \int_0^z s_l(\xi) d\xi, \tag{23а}$$

где $s_l(z) = s + d(\vec{g}\cdot\vec{R}(z))/dz$ (23б)

представляет собой *локальную* дифракционную ошибку для первичной волны, обусловленную *локальной* ориентацией отражающих плоскостей решетки. Дифракция из φ_0 в φ_g особенно велика при малом $s_l(z)$ [25]. Для $\vec{R} = 0$ (совершенный кристалл) уравнение (23) можно проинтегрировать и получить для $|\varphi_0| = 1$

$$I_g = (1/\xi_g^2)(\sin^2 \pi t s)/s^2, \tag{24}$$

к чему сводится «динамическое» решение уравнения (13), если пренебречь поглощением и $|s\xi_g| = |\omega| \gg 1$. Следовательно, область применимости уравнений (21)—(24) ограничена большими значениями $|\omega|$, для которых $I_g \ll 1$, например, при получении изображения в слабом пучке [25, 26], когда для получения изображения используется дифрагированный пучок с $|\omega| \gg 1$.

Уравнение (22) можно переписать так, чтобы выделить обусловленную дефектом часть интеграла контраста. Интегрированием по частям получим

$$\varphi_g = \varphi_g' + \varphi_g'', \tag{25}$$

$$\varphi_g' = \frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_0 \left. \frac{\exp\{-2\pi i [\vec{g}\cdot\vec{R}(z) + sz]\}}{-2\pi i s} \right|_{z=0}^{t}, \tag{26а}$$

$$\varphi_g'' = -\frac{i\pi}{\xi_g} \varphi_0 \frac{1}{s} \int_0^t \frac{d(\vec{g}\cdot\vec{R}(z))}{dz} \exp\{-2\pi i [\vec{g}\cdot\vec{R}(z) + sz]\} dz. \tag{26б}$$

Если в уравнении (26а) пренебречь $\vec{g}\cdot\vec{R}(t)$ и $\vec{g}\cdot\vec{R}(0)$, то φ_g' представляет «амплитуду фона» с $|\varphi_g'|^2$ идентичной уравнению (24). Величина φ_g'' — обусловленная дефектом часть φ_g. Так как интеграл, входящий в уравнение (26б), пропорционален производной смещения $d(\vec{g}\cdot\vec{R}(z))/dz$, то пределы интегрирования можно вообще расширить до $\pm\infty$.

В выражении для темнопольной интенсивности $I_g = |\varphi_g|^2$ членом, описывающим интерференцию между φ_g' и φ_g'', часто пренебрегают [55, 125]:

$$I_g(x, y) = |\varphi_g'|^2 + |\varphi_g''(x, y)|^2. \tag{27}$$

Тогда с учетом сохранения интенсивности светлопольная интенсивность

$$I_0(x, y) = (1 - |\varphi_g'|^2 - |\varphi_g''|(x, y)|^2, \tag{28}$$

т. е. кинематический контраст в темном поле (светлом поле) всегда светлый (темный). Позднее мы увидим, что это не так, если условие $|\omega| \gg 1$ не выполняется.

4.7.3. Динамическая теория дифракции в терминах плоских волн

В разд. 4.5 мы подчеркнули, что в основе динамической теории дифракции лежит положение об эквивалентности всех плоских волн, т. е. должна учитываться дифракция между всеми плоскими волнами. Из уравнения (22) интуитивно виден способ, с помощью которого этого можно достичь: обе части уравнения (22) дифференцируются по t, затем вместо t подставляется z и допускается, что φ_0 тоже может зависеть от z. Следующим шагом конструируется эквивалентное уравнение, описывающее переход из дифрагированной в первичную волну, т. е. $\vec{k}_g$ и $\vec{k}_0$ меняются ролями. Это

требует изменения знаков $\vec{g}$ и s. В результате получим систему дифференциальных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} d\varphi_g/dz &= i(\pi/\xi_g)\,\varphi_0(z)\exp\{-2\pi i\,[\vec{g}\cdot\vec{R}(z)+sz]\},\\ d\varphi_0/dz &= i(\pi/\xi_g)\,\varphi_g(z)\exp\{+2\pi i\,[\vec{g}\cdot\vec{R}(z)+sz]\}.\end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

Эти уравнения имеют ту же форму, что и дифференциальные уравнения, выведенные более строго для описания деформационного контраста в несовершенных кристаллах в рамках динамической теории [58]. Уравнения (29) должны быть проинтегрированы до $z = t$ с граничным условием $\varphi_0 = 1$, $\varphi_g = 0$ при $z = 0$. Для $\vec{R} = 0$ (совершенный кристалл) их можно проинтегрировать аналитически, результат при этом совпадает с приведенным в уравнении (14).

4.7.4. Динамическая теория дифракции в терминах блоховских волн

Полностью отличный подход к выводу уравнений динамической дифракции в несовершенных кристаллах, который исходит из решения для блоховских волн в совершенной решетке, приведен в разд. 4.3 [49, 122, 129]. Решение в двухмерном случае, имеющее вид

$$\psi = \varphi^{(1)}\psi_B^{(1)} + \varphi^{(2)}\psi_B^{(2)}, \qquad (30)$$

с амплитудами блоховских волн $\varphi^{(l)}$, зависящими от z, подставляется в уравнение Шредингера, в которое теперь входит потенциал с возмущенной полем атомного смещения периодичностью. Это приводит в колонковом приближении к системе обычных дифференциальных уравнений для $\varphi^{(l)}$. В двулучевом случае их можно представить в виде

$$\left.\begin{aligned} d\varphi^{(1)}/dz &= i\pi\,\frac{d(\vec{g}\cdot\vec{R})}{dz}\,\frac{1}{(1+\omega^2)^{1/2}}\,\varphi^{(2)}(z)\times\\ &\times\exp\left\{-2\pi i\left[\frac{s}{\sigma}\,\frac{d(\vec{g}\cdot\vec{R})}{dz}+\sigma z\right]\right\},\\ d\varphi^{(2)}/dz &= i\pi\,\frac{d(\vec{g}\cdot\vec{R})}{dz}\,\frac{1}{(1+\omega^2)^{1/2}}\,\varphi^{(1)}(z)\times\\ &\times\exp\left\{+2\pi i\left[\frac{s}{\sigma}\,\frac{d(\vec{g}\cdot\vec{R})}{dz}+\sigma z\right]\right\}.\end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

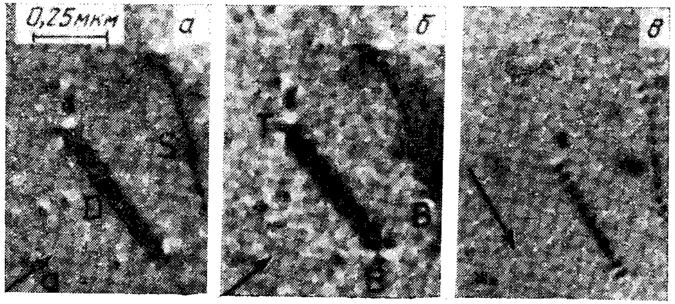
Эти дифференциальные уравнения описывают обусловленный дефектами переход из блоховского состояния (2) в блоховское состояние (1) — первое уравнение и в противоположном направлении — второе уравнение. Этот переход пропорционален производной смещения $d(\vec{g}\cdot\vec{R})/dz$ и существенно зависит от фазового

множителя $\exp(\pm 2\pi i\sigma z)$. Достаточно далеко от дефекта, где $d(\vec{g}\cdot\vec{R})/dz$ стремится к нулю, дифференциальное уравнение имеет тривиальное решение, $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ постоянны. Если уравнение (31) интегрируется до $z = t$ с $\varphi^{(l)}(0) = c_0^{(l)}$, то искомые амплитуды $\varphi_n(t)$ ($n = 0$, g) получаются, как показано в разделе 4.3, подстановкой $\varphi^{(l)}(t)$ в уравнение (10). Аномальное поглощение учитывается подстановкой σ в экспоненты уравнений (8) и (31) в соответствии с уравнением (17). Далее можно добавить и нормальное поглощение.

Обе системы дифференциальных уравнений (29) и (31) в принципе эквивалентны [129]. Однако одним из следствий особой формы уравнений (31) является то, что они особенно удобны для получения полуколичественного аналитического решения [22, 72, 122, 127].

4.7.5. Свойства деформационного контраста изображений в сильном пучке

На рис. 10 показаны светлопольное и темнопольное изображения дислокаций, пересекающих образец по всей толщине, полученные в сильном пучке. Вблизи поверхности дислокационный



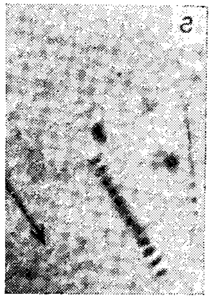


Рис. 10. Дифракционный контраст в кристалле Cu от одиночной дислокации S и узкого дислокационного диполя D, пересекающих образец от верхней T до нижней B поверхности $g = \{220\}$ [черно-белые точки на фоне получаются из-за повреждений ионами (см. 6.2.3) внутри микроскопа вследствие недостаточного вакуума в колонне микроскопа]:

а — светлое поле $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 2$; *б* — темное поле $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 2$; *в* — светлое поле $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 0$; *г* — темное поле $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 0$

контраст имеет характерные бело-черные осцилляции, которые находятся в одной фазе на светлопольном и темнопольном изображении вблизи верхней поверхности и в «анти-фазе» вблизи нижней

поверхности. Далее при изменении знака $\vec{g}$ бело-черные осцилляции меняются местами. В средней части образца контраст в основном темный как в светлом, так и в темном поле. Эти общие по своей природе явления объясняются на основе качественного анализа уравнений (31). С этой целью также, как при переходе от $\varphi^{(l)}(t)$ к $\varphi_n(t)$ переопределим с учетом членов уравнения (18), описывающих поглощение, амплитуды блоховских волн $\varphi^{(l)}$ в $\hat{\varphi}^{(l)}$

$$\hat{\varphi}^{(l)}(z) = \varphi^{(l)}(z)\exp\left[-\frac{\mu^{(l)}}{2}z\right], \quad l = 1, 2, \tag{32}$$

и ограничим рассмотрение случаем динамической дифракции, т. е. когда $\omega = 0$. Этот результат, однако, пригоден и для $|\omega| \lesssim 1$.

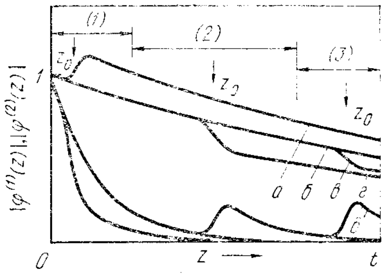


Рис. 11. Свойства деформационного контраста при изображении в сильном пучке, полученном при $\omega = 0$ (схема). Показаны модули амплитуд блоховских волн $\hat{\varphi}^{(l)}(z)$, $l = 1,2$, для глубины расположения дефекта z_0, соответствующей областям (1), (2), (3): *а* — $|\hat{\varphi}^{(2)}(t)|$, z_0 в (1); *б* — $|\hat{\varphi}^{(2)}(t)|_{bg}$; *в* — $|\hat{\varphi}^{2}(t)|$, z_0 в (3); *г* — $|\hat{\varphi}^{2}(t)|$, z_0 в (2); *д* — $|\hat{\varphi}^{(2)}(t)|$, z_0 в (3)

В совершенном кристалле, в котором $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ постоянны, $\hat{\varphi}^{(1)}(z)$ быстро уменьшается с z, тогда как $\hat{\varphi}^{(2)}$ лишь слабо затухает ($\xi_0' < \xi_g$). Мы полагаем, что образец достаточно толстый, поэтому $\varphi^{(1)}$ значительно уменьшается к середине образца. Рассмотрим отдельно три области (1), (2), (3), указанные на рис. 11. Теперь, анализируя формирование контраста на дефекте (т. е. дислокационном сегменте на рис. 10), рассмотрим колонку, близкую к дефекту, глубину расположения z_0 которого будем изменять так, чтобы он попадал в области (1), (2), (3).

Если z_0 находится в области (1), где $\hat{\varphi}^{(1)}$ и $\hat{\varphi}^{(2)}$ имеют еще примерно одинаковую интенсивность, то рассеяние внутри узкого интервала вблизи z_0 будет увеличивать (или уменьшать) $|\hat{\varphi}^{(1)}|$ и в то же самое время уменьшать (или увеличивать) $|\hat{\varphi}^{(2)}|$ в зависимости от знака $d(\vec{g}\cdot\vec{R})/dz$ и фазовых множителей $\exp(\pm 2\pi i\sigma z_0)$, входящих в правую часть уравнений (31). Фазовый множитель в окрестности z_0 — периодический с периодом $\xi_{g,eff}$. Ниже дефекта $\varphi^{(1)}$ в уравнении (31) снова постоянна, а $\hat{\varphi}^{(l)}$ продолжает убывать в соответствии с уравнением (32). Тогда опускаясь к $z = t$, мы будем иметь $\hat{\varphi}^{(1)}$ полностью ослабленный вне зависимости от ее величины в (или) около z_0. Таким образом, обе амплитуды $\varphi_0(t)$ и $\varphi_g(t)$ при $z = t$ определяются только $\hat{\varphi}^{(2)}(t)$. И так как абсолютная величина последней осциллирует с периодом $\Delta z_0 = \xi_{g,eff}$, мы получаем чередование с глубиной контраста как

в светлом, так и в темном поле, которые находятся в «фазе»: светлый (темный) контраст в светлом поле соответствует светлому (темному) контрасту в темном поле.

В области (2) всегда $|\hat{\varphi}^{(1)}| \ll |\hat{\varphi}^{(2)}|$. Следовательно, для дефектов с z_0 внутри этой области рассеяние по существу происходит только в одном направлении из $\hat{\varphi}^{(2)}$ в $\hat{\varphi}^{(1)}$, так как из $\hat{\varphi}^{(1)}$ в $\hat{\varphi}^{(2)}$ почти нечего рассеивать. Таким образом, $|\hat{\varphi}^{(2)}|$ уменьшается независимо от величины z_0. На пути к $z = t$ $\hat{\varphi}^{(1)}$ снова падает и амплитуды $\varphi_0(t)$ и $\varphi_g(t)$ как и в области (1) полностью определяются только величиной $\hat{\varphi}^{(2)}(t)$. Поскольку теперь $|\hat{\varphi}^{(2)}(t)| < |\hat{\varphi}^{(2)}(t)|_{bg}$, где индекс bg относится к соответствующей величине фона в области, далекой от дефекта, мы получаем темный контраст как в светлом, так и в темном поле — результат, резко отличающийся от полученного в кинематическом приближении, см. уравнения (27) и (28).

Если z_0 лежит в области (3), то рассеяние из $\hat{\varphi}^{(2)}$ в $\hat{\varphi}^{(1)}$ происходит даже в большей степени, чем в области (2). Однако теперь $\hat{\varphi}^{(1)}$, усиленная за счет этого, может «выжить» на малом расстоянии от z_0 до t, на котором поглощением можно пренебречь. Следовательно, амплитуды φ_0 и φ_g при $z = t$ определяются интерференцией частичных волн, как описано в разд. 4.3. Взаимные фазовые сдвиги этих частичных волн описываются $\exp[\pm 2\pi i\sigma(t - z_0)]$ и поэтому поглощение на участке $t - z_0$ можно не учитывать. Осцилляции контраста с глубиной в светлом и темном поле должны быть дополнительными или находиться в «антифазе». На практике, конечно, эти области четко не разделены. В зависимости от толщины образца следует ожидать осцилляций контраста с глубиной, которые для дефектов, находящихся в положениях z_0, близких к верхней поверхности образца, находятся в «фазе» в светлом и темном поле. Эти осцилляции контраста затухают с увеличением z_0. Для толстых или умеренно толстых образцов они пропадают при z_0, находящихся в срединной области образца, что приводит к наличию лишь темного контраста в светлом и темном поле. И, наконец, осцилляции вновь появляются в «антифазе» для z_0, близких к нижней поверхности образца (см. рис. 10).

4.7.6. Контраст за счет различных структурных факторов

Параметры решеток когерентного выделения и окружающей матрицы могут различаться. Это несоответствие приводит к образованию изменяющегося в пространстве поля смещений и, следовательно, деформационного контраста, описываемого уравнениями (22), (29) или (31). Если вдобавок структурная амплитуда F_g внутри выделения отлична от матричной, например, из-за изменения химического состава, то может возникать дополнительный контраст, называемый *контрастом за счет различия структурных факторов*. Причиной его возникновения является то, что экстинкционная длина ξ_g (пропорциональная $1/F_g$) теперь зависит от

положения в пространстве ($\xi_g = \xi_g(\vec{r})$). Эту зависимость можно ввести в уравнение (22) и (29), заменяя $1/\xi_g$ на $1/\xi_g(x, y, z)$ и перенося в уравнении (22) $1/\xi_g$ под знак интеграла [5, 124]. Для уравнений (31) соответствующие выражения, содержащие контраст за счет различия структурных факторов, были получены в [128].

4.8. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Существуют стандартные программы для численного машинного интегрирования дифференциальных уравнений (29) или (31). Для их использования необходимо позаботиться лишь о подпрограммах для расчета поля смещения или его производной $\partial\vec{R}(x, y, z)/\partial z$. Если необходимо рассчитать дифракционный контраст от дефекта как функцию толщины образца t, глубины расположения центра дефекта z_0, то можно сэкономить значительное количество машинного времени, используя метод «обобщенных поперечных сечений» [54] для уравнения (29) или метод «матрицы рассеяния» [49, 71] для уравнения (31). Во многих случаях можно достигнуть дополнительной экономии машинного времени применением симметричных соотношений, характерных для некоторых расчетов дифракционного контраста или поля смещений дефекта [7, 58, 71, 92].

5. ДИСЛОКАЦИЯ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Дислокации и распределения дислокаций (например, в деформированном кристалле) лучше всего исследовать двухлучевым методом в светлом поле при достаточно большой положительной дифракционной ошибке, что обеспечивает максимальную прозрачность (просвечиваемость), см. разд. 4.5. Это означает возможность увеличить до максимума объем образца, доступный для исследования с помощью ПЭМ и избежать описанного выше значительного черно-белого контраста на дислокациях, близких к поверхности образца (см. 4.7.5), который может искажать изобретение. Однако, если интересны детали дислокационной структуры, такие как расщепление на частичные дислокации и т. д., более предпочтительным является метод получения изображения в слабом пучке $|\omega| \gg 1$, несмотря на уменьшение прозрачности [25].

5.2. ПОЛЕ СМЕЩЕНИЙ

Предположим, что тело упруго изотропно, и введем поле смещений[1] $\vec{R}$ прямой дислокации в ее собственной (правосторонней) координатной системе x', y', z'. Дислокационная линия с единичным вектором $\vec{u}$ расположена вдоль оси y' и направлена в сторону увеличения y'. Вектор Бюргерса $\vec{b}$, лежащий в плоскости $x' - y'$, можно разложить на винтовую и краевую компоненты в соответствии с $\vec{b} = \vec{b}_s + \vec{b}_e$, где винтовая компонента $\vec{b}_s$ параллельна, а краевая $\vec{b}_e$ перпендикулярна $\vec{u}$. Тогда в соответствии с [56]

$$\vec{R} = \vec{R}_a + \vec{R}_s, \tag{33а}$$

$$\vec{R}_a = \frac{1}{2\pi}\left[\vec{b}\,\mathrm{arctg}\,\frac{z'}{x'} + b_e\frac{1}{2(1-\nu)}\frac{x'z'}{\hat{r}^2}\right], \tag{33б}$$

$$R_s = -\frac{1}{2\pi}(\vec{b}\times\vec{u})\left[\frac{1-2}{2(1-\nu)}\ln\hat{r}/r_0 + \frac{1}{4(1-\nu)}\frac{(x')^2-(z')^2}{\hat{r}^2}\right], \tag{33в}$$

где ν — коэффициент Пуассона; $\hat{r}^2 = (x')^2 + (z')^2$; r_0 — радиус внутренней вырезанной области. Отметим, что $\vec{R}_a$ антисимметрично, а $\vec{R}_s$ симметрично относительно $x'z'$. Далее, $\vec{R}$ меняет свой знак при изменении знака $\vec{b}$ или $\vec{u}$. Это очевидно для $\vec{R}_s$, но следует отметить, что справедливо также и для $\vec{R}_a$.

5.3. ПРОФИЛИ КОНТРАСТА ОДИНОЧНЫХ СОВЕРШЕННЫХ ДИСЛОКАЦИЙ

Мы предполагаем, что $\vec{b}$ является трансляционным вектором структуры кристалла ($\vec{b}$ — «совершенный» вектор Бюргерса), так что $\vec{g}\cdot\vec{b}$ равно целому числу. При рассмотрении профилей контраста таких дислокаций необходимо различать случаи, когда $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ и $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$.

5.3.1. Контраст при $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$

В случае $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$ контраст в основном определяется компонентой $\vec{R}_a$ уравнения (33б). Эта компонента связана с S-образным изгибом отражающих плоскостей, как схематически показано на рис. 12. Предположим, что $s \neq 0$ и вспомним, что дифракционный контраст усиливается (ослабляется) там, где локальная дифракционная ошибка $s_L(z)$ уменьшается (увеличивается) относительно s для окружающей матрицы или, другими словами, там, где окружающие плоскости решетки изогнуты полем дислокации по направлению к (в направлении от) точной брэгговской ориентации. Следовательно, для $s \neq 0$ центр тяжести профиля дислокационного контраста не совпадает с положением дислокационной

[1] В литературе по ПЭМ обычно принято обозначать вектор поля смещений как $\vec{R}$ и единичный вектор дислокационной линии как $\vec{u}$. Мы тоже используем эти обозначения, хотя в гл. 4 принято: $\vec{u}$ — вектор смещения, R — радиусы различных частиц.

линии на изображении, а смещается относительно него. Как будет показано ниже при анализе изображений дислокационных диполей, направление бокового сдвига контраста (при заданном направлении единичного вектора $\vec{u}$) зависит от знака $(\vec{g}\cdot\vec{b})\,s$.

Интеграл кинематического контраста φ_g'' [см. уравнения (26), (28)] для различных типов дислокаций был оценен в работах [41, 55]. Согласно этим оценкам ширина кинематического дифракционного контраста равна примерно $(^1/_3 \div {}^1/_2)\xi_k$, где $\xi_k = s^{-1}$ обозначает кинематическую экстинкционную длину. С учетом

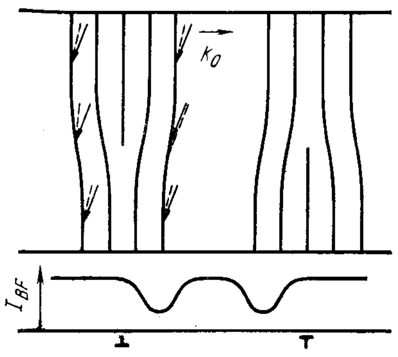


Рис. 12. Дифракционный контраст краевой дислокации при $(\vec{g}\cdot\vec{b})\,s \neq 0$, $s > 0$. Сплошные стрелки — направление падения первичного пучка; штриховые — локальные направления падения, отвечающие брэгговскому условию. Угол между двумя типами стрелок является мерой $s_l(z)$; $I_{B,F}$ — интенсивность в светлом поле

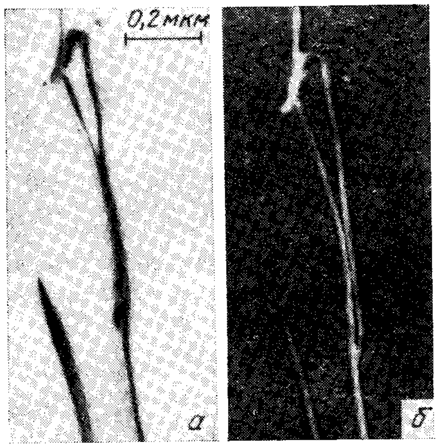


Рис. 13. Дислокации в кремнии:
а — светлопольное изображение в сильном пучке, $\omega > 0$; *б* — темнопольное изображение той же самой области в слабом пучке, $\omega \gg 1$

динамической дифракции ($|\omega| \lesssim 1$) полученный результат можно использовать, заменив ξ_k на $\xi_{g.eff} = \sigma^{-1}$ [59]. Следует добавить, что контраст дислокационной линии всегда представляет собой одну линию при $|\vec{g}\cdot\vec{b}| = 1$ и может состоять из двух линий (асимметричных) при $|\vec{g}\cdot\vec{b}| = 2$ и $0 < |\omega| \lesssim 1$.

В обычных условиях метода сильного пучка (светлое поле) $\xi_{g.eff}$ может достигать нескольких десятков нанометров, тогда как в случае слабого пучка $\xi_k = s^{-1}$ может не превышать 5 нм [25, 26]. Следовательно, изображение дислокации значительно более четкое в последнем случае (рис. 13), где приведены изображения одной и той же области образца, полученные в условиях сильного и слабого пучков соответственно. При этом, конечно, выигрыш в разрешении достигается при уменьшении толщины образца.

5.3.2. Контраст при $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$

При $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ дислокационный контраст полностью гасится ($\vec{g}\cdot\vec{R} = 0$) для винтовых дислокаций, а также для краевых дислокаций, если $\vec{g}$ параллелен дислокационной линии. При $|\vec{g}\cdot\vec{b}| = 0$, но $|\vec{g}\cdot\vec{b}\times\vec{u}| \neq 0$ появляется «остаточный» контраст, обусловленный компонентой смещения $\vec{R}_s$ в уравнении (33в), который симметричен относительно положения изображения дислокации. Интенсивность остаточного контраста зависит от абсолютной величины $|\vec{g}\cdot\vec{b}\times\vec{u}|$, и в общем, значительно меньше, чем интенсивность контраста при $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$. И по этому признаку можно отличить остаточный контраст.

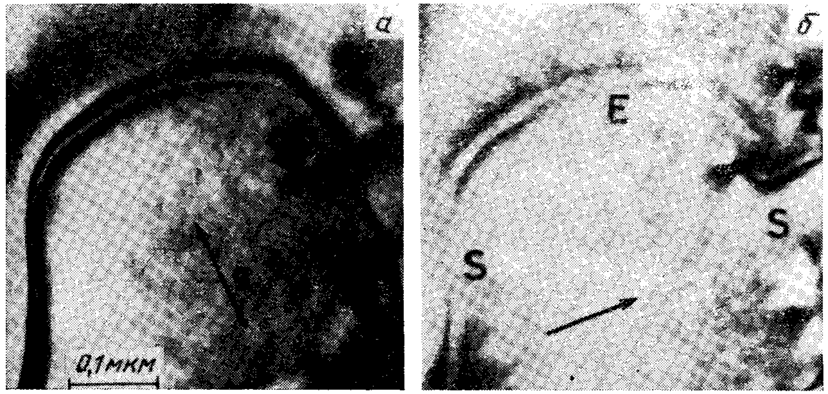


Рис. 14. Изображения в сильном пучке изогнутого дислокационного сегмента с вектором Бюргерса $\vec{b} = 1/2$ [110]:
а — $\vec{g} = (220)$, $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 2$, дислокация дает сильный контраст; *б* — $\vec{g} = (2\bar{2}0)$, $(\vec{g}\cdot\vec{b}) = 0$, дислокационный контраст виден только на краевой (*E*) и винтовой (*S*) ориентации [75]

В зависимости от величины $|\vec{g}\cdot\vec{b}\times\vec{u}|$ контраст может состоять из одной, двух или трех линий (см. например, [56, 59]). Отметим, что осцилляции контраста для наклонных дислокаций в местах их приближения к поверхностям образца (см. 4.7.5) имеют различную симметрию для $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$ и $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$. Эти различия иногда оказываются полезными для идентификации этих двух случаев.

Типичные изображения дислокаций при $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$ и $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ показаны на рис. 10.

Для дислокаций смешанного типа полное исчезновение контраста вообще невозможно, так как члены $\vec{g}\cdot\vec{b}$, $\vec{g}\cdot\vec{b}\times\vec{u}$ и $\vec{g}\cdot\vec{b}_e$ не могут одновременно обращаться в нуль. Если первые два произведения равны нулю, а $\vec{g}\cdot\vec{b}_e \neq 0$ [см. уравнение (33б)], то появляется несимметричный остаточный контраст. Это иллюстрируется на рис. 14, где представлено изображение изогнутого дислокационного сегмента, ориентация которого меняется от винтовой до краевой, полученное при $\vec{g}\cdot\vec{b} = 2$ (рис. 14, *а*, сильный симметричный контраст из двух линий) и при $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ (рис. 14, *б*). На изображении, полученном при $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$, контраст от дислокации чисто винтовой или чисто краевой ориентации не наблюдается, а легко различимый асимметричный контраст образуется при ориентации, близкой к 45°. При этом $(\vec{g}\cdot\vec{b}\times\vec{u}) = 0$, но $\vec{g}\cdot\vec{b}_e \neq 0$. Здесь $\vec{b}_e$ обозначает компоненту $\vec{b}$, перпендикулярную локальному направлению дислокационной линии $\vec{u}$.

5.4. КОНТРАСТ ОТ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПАР

Две параллельные дислокации, имеющие противоположные вектора Бюргерса $\vec{b}$, образуют дислокационный диполь. Или, другими словами, две дислокации имеют один и тот же вектор $\vec{b}$, но противоположные направления векторов $\vec{u}$. Если изображение такого диполя формируется при $s \neq 0$ и $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$, то $(\vec{g}\cdot\vec{b})\, s > 0$ для одной и $(\vec{g}\cdot\vec{b})\, s < 0$ для другой дислокации. Поэтому контраст от этих двух дислокаций смещается в противоположных направлениях: расстояние между двумя линиями контраста или больше или меньше истинного расстояния между дислокациями. Если вектор $\vec{g}$ меняется на $-\vec{g}$, а знак s остается неизменным, то эти два случая меняются местами. Контрасты при этом именуются внутренними или наружными. Пример показан на рис. 15, *а* и *б*.

В других случаях две параллельные дислокации могут иметь один и тот же знак $\vec{g}\cdot\vec{b}$. Это может встречаться в упорядоченном сплаве, где две дислокации с одинаковым вектором Бюргерса $\vec{b}$ разупорядоченной решетки представляют собой расщепленную сверхдислокацию (вектор Бюргерса упорядоченного сплава равен $2\vec{b}$) с антифазной границей между ними. Другим примером является совершенная дислокация, расщепленная на частичные (вектор Бюргерса $\vec{b}_p$), у которых тоже одинаковый знак $\vec{g}\cdot\vec{b}_p$. Если расстояние между дислокациями становится порядка или меньше $\xi_{g.eff}$ (которая может быть $\xi_k = 1/s$ в условиях слабого

пучка, то в зависимости от знака $(\vec{g}\cdot\vec{b}_p)$ контраст одной из этих двух дислокаций усиливается, а другой ослабляется [26, 112, 125]. Это демонстрируется на рис. 15, *в* и *г*, на которых показано изображение в слабом пучке диполя краевых дислокаций в серебре, где дислокации D_1 и D_2 расщеплены на частичные. В каждой из дислокаций обе частичные имеют одинаковые знаки $\vec{g}\cdot\vec{b}_p$,

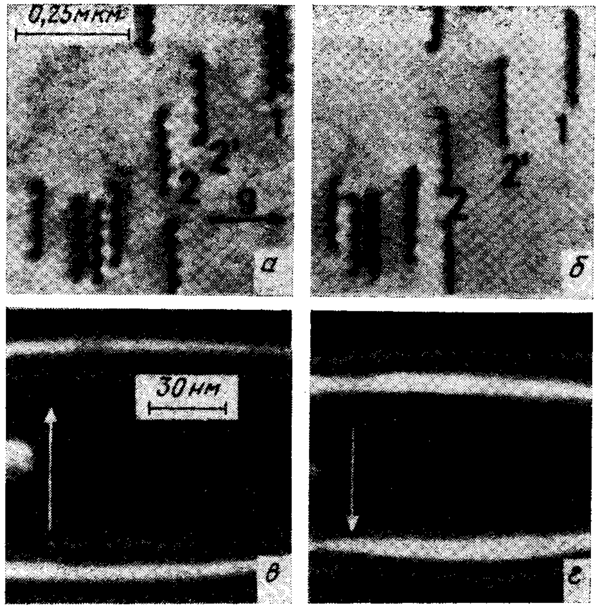


Рис. 15. Дифракционный контраст дислокационных пар при $\vec{g} = \pm(202)$ [76]:

а, *б* — светлопольное изображение в сильном пучке дислокационного диполя в меди при $\omega > 0$ (в первом случае диполь *1* отчетливо виден, во втором — неразрешим, а расстояния между дислокациями диполя *2* и *2'* соответственно мало и велико); *в*, *г* — изображения расщепляющихся дислокаций в серебре в слабом пучке

которые, однако, для D_1 и D_2 противоположны. Поэтому для D_1 и D_2 противоположна и последовательность изменения контраста «сильный — слабый». Кроме того, эта последовательность меняется при изменении знака $\vec{g}$ (указано стрелками).

При расстояниях, меньших некоторого критического, контраст слабого изображения дислокации переходит в хвост контраста ее сильного изображения. Такой эффект ограничивает разрешение дислокационных пар, имеющих одинаковый знак $(\vec{g}\cdot\vec{b})$, до $\sim$2 нм даже на изображениях, полученных в условиях

слабого пучка. Этот нижний предел важен для оценки эволюции энергии дефекта упаковки по измерениям равновесного расстояния между расщепленными дислокациями (см. например, [112]).

5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕКТОРОВ БЮРГЕРСА ДИСЛОКАЦИЙ И ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ

Для определения вектора Бюргерса индивидуальных дислокаций необходимо получить при разных двухлучевых условиях несколько изображений, соответствующих одной и той же области образца. Если от данной дислокации образуется экстинкционный контраст или только остаточный контраст ($\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$) при двух (не параллельных) дифракционных векторах, скажем $\vec{g}_1$ и $\vec{g}_2$, то ее вектор Бюргерса перпендикулярен $\vec{g}_1$ и $\vec{g}_2$ (определение знака $\vec{b}$ см. ниже). Анализ вектора Бюргерса значительно облегчается, если можно предсказать его общее кристаллографическое направление, например, $\vec{b} = {}^1/_2\langle 110\rangle$ в г. ц. к. решетке. В этом случае три изображения, полученные при трех дифракционных векторах $\vec{g} = \{111\}$, вполне достаточны для определения всех дислокаций с $\vec{b} = {}^1/_2\langle 110\rangle$, так как шесть значений, отличающихся направлением векторов $\vec{b}$ этого типа, приводят к различному экстинкционному контрасту при трех $\vec{g} = \{111\}$ [56]. Серии микрофотографий от деформированных и затем отожженных кристаллов никеля, показанные на рис. 16, получены для образца, расположенного параллельно первичной плоскости скольжения (111) с $\vec{g} = (11\bar{1})$, $\vec{g} = (\bar{1}11)$, $\vec{g} = (1\bar{1}1)$. В центре рис. 16, *б* и 16, *в* видна дислокационная сетка, состоящая из трех типов дислокационных сегментов. Сегмент *1* дает контраст типа ($\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$) на рис. 16, *в*, остаточный контраст ($\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$) на рис. 16, *б* и (еле заметный) на рис. 16, *а*. Следовательно, $\vec{b}_1 = \pm{}^1/_4$ [101]. Сегменты *2* проявляют контраст типа ($\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$) на рис. 16, *б* и 16, *в*, но не на рис. 16, *а*. Поэтому $\vec{b}_2 = \pm{}^1/_2$ $[1\bar{1}0]$. Сегменты *3* образуют контраст типа ($\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$) только на рис. 16, *б*, следовательно, $\vec{b}_3 = \pm{}^1/_2$ [011]. Принимая во всех случаях верхний знак, имеем $\vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \vec{b}_1$, что и требуется для дислокационной сетки. Другие дислокационные сегменты на рис. 16, *а—в* можно определить аналогично.

Для полной идентификации дислокации требуется сделать выбор между $+\vec{b}$ и $-\vec{b}$ (для данного направления дислокационной линии $\vec{u}$). Это можно сделать, используя тот факт, что боковое

смещение линий контраста типа ($\vec{g}\cdot\vec{b}$) $s \neq 0$ указывает знак S-образного изгиба отражающих плоскостей решетки, по которому из физических соображений можно определить знаки $\vec{u}$ и $\vec{b}$. В этом смысле могут быть полезными определенные особенности контраста, обусловленные релаксацией поверхностных напряжений (например, [53, 105, 117, 128]).

Плотность дислокаций ρ определяется как средняя длина дислокаций в единице объема или, другими словами, числом дислокаций на единицу площади. Для полной и надежной оценки ρ

Рис. 16. Дислокационная сетка в никеле. Двухлучевые светлопольные изображения одной и той же области образца, нормальной (111). Три типа дислокационных сегментов (см. текст) отмечены кружками (*1*), крестиками (*2*) и точками (*3*):
а — $\vec{g} = (11\bar{1})$; *б* — $\vec{g} = (\bar{1}11)$; *в* — $\vec{g} = (1\bar{1}1)$; маленькие стрелки отмечают одно и то же место на трех изображениях

требуется весьма трудоемкая экспериментальная работа. Здесь мы подчеркнем только один аспект. В определенном наборе микрофотографий, полученном с данным дифракционным вектором $\vec{g}$, дислокации нескольких систем скольжения могут иметь контраст типа $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$. Дислокации же других систем скольжения могут быть видимыми только за счет остаточного контраста ($\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$) или могут быть вообще невидимыми. Из этого сразу следует, что любое корректное определение ρ требует тщательного изучения различных наборов микрофотографий одной и той же области образца, полученных при разных векторах $\vec{g}$ (см. например, [33, 110]).

5.6. УПРУГАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Практика показывает, что при рассмотрении фундаментальных свойств деформационного контраста дислокаций предположение об изотропности упругих свойств является очень полезным при-

ближением даже для умеренно анизотропных кристаллов, таких как медь. Однако для сильно анизотропных материалов, таких как β-латунь, полученные выше для упруго изотропных кристаллов правила контраста не выполняются. Это относится, в частности, к разделению контрастов типа $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$ и $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$. В таких случаях при анализе вектора Бюргерса необходимо сравнение наблюдаемого контраста, в особенности там, где имеются осцилляции интенсивности, с контрастом, полученным машинным моделированием для определенных типов дислокаций [54, 62].

6. СКОПЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ, РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Облучение кристаллов высокоэнергетичными частицами (например, электронами, нейтронами или ионами) приводит к образованию межузельных атомов и вакансий. Точечные дефекты могут также образоваться при пластической деформации или в результате закалки термических вакансий при охлаждении. Если эти точечные дефекты подвижны, то они могут объединяться, образуя скопления точечных дефектов, такие как дислокационные петли. В г. ц. к. металлах они могут образовывать тетраэдры дефектов упаковки. Особенно это относится к вакансиям, хотя, в принципе, и к межузельным атомам тоже. Вакансии могут объединяться в пустоты (пузыри, поры). Одной из проблем, которая может быть решена с помощью ПЭМ, является определение кристаллографической природы таких скоплений и их типа: вакансионного (V) или внедрения (I), т. е. образованы ли они скоплениями вакансий или внедренных атомов. В этой части кратко рассматриваются некоторые из используемых при этом методов; их обзор дан в работе [123].

6.2. ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ПЕТЛИ

6.2.1. Образование петель

Дислокационные петли образуются при объединении точечных дефектов в плотноупакованных плоскостях решетки. Например, монослой (диаметром D) скопления вакансий в плоскостях $\{111\}$ в г. ц. к. металлах порождает дефект упаковки типа вычитания, окруженный дислокационной петлей (диаметра D) с частичными векторами Бюргерса $\vec{b}_F = {}^1/_3\langle 111\rangle$ типа дислокации Франка, перпендикулярной плоскости петли. Скопление внедренных атомов в $\{111\}$ приводит к образованию дефекта упаковки типа внедрения в области, ограниченной петлей. Если размер петли достигает критической величины, то становится энергетически выгодным уничтожение дефекта упаковки путем заметания ча-

стичной дислокацией Шокли с $\vec{b}_s = {}^1/_6\langle 112\rangle$ области петли, что приводит к превращению частичных дислокаций Франка в дислокации с совершенным вектором Бюргерса, т. е.

$$\vec{b}_F + \vec{b}_s = \vec{b}, \tag{34а}$$

$$^1/_3[111] + {}^1/_6[11\bar{2}] = {}^1/_2[110]. \tag{34б}$$

Имеются доказательства, что подобный двухступенчатый механизм образования петель с совершенным вектором Бюргерса существует и в о. ц. к. [34, 64], и в г. п. у. металлах [38].

6.2.2. Анализ больших дислокационных петель

Если диаметр петли D существенно больше $\xi_{g.\,eff}$, то природа петли отчетливо проявляется на микрофотографии и вектор Бюргерса $\vec{b}$ петли можно легко определить, используя правила эк-

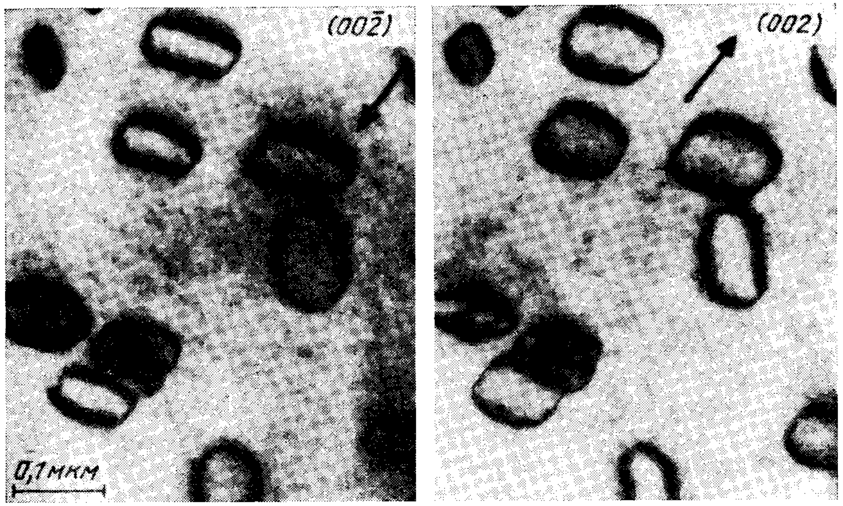


Рис. 17. Дислокационные петли внедренного типа в облученном электронном молибдене. Двухлучевое светлопольное изображение при $\omega > 0$. Наблюдается изменение размера петли при изменении знака $\vec{g}$

стинкционного контраста (см. 5.5). Приблизительную информацию о плоскости габитуса петли можно получить изменением формы проекции и ширины петли при наклоне образца вокруг оси, параллельной действующей вектору $\vec{g}$ [86].

Сегменты дислокационной петли, которые находятся на противоположных сторонах, имеют один и тот же вектор Бюргерса, но противоположные направления дислокационной линии $\vec{u}$.

Поведение их контраста поэтому аналогично поведению контраста дислокационного диполя (см. 5.4). Следовательно, если изображение петли получено в условиях $(\vec{g}\cdot\vec{b})\ s \neq 0$, то она видна либо за счет внутреннего контраста (контраст петли внутри истинной проекции положения петли), либо за счет наружного контраста в зависимости от знака $(\vec{g}\cdot\vec{b})\ s$. Вопрос о типе контраста — внутреннем или наружном легче всего решить, сравнивая изображения, полученные с $\vec{g}$ и $-\vec{g}$ при неизменном знаке s; см. рис. 17, на котором показаны дислокационные петли внедренного типа в молибдене, облученном электронами. Видимые на изображении размеры петли значительно изменяются при переходе от $\vec{g}$ к $-\vec{g}$. При этом, если известен наклон плоскости петли по отношению к первичному пучку (направлению $\vec{k}_0$) и действующему вектору $\vec{g}$, можно определить тип петли (V или I) [56].

На практике следует учитывать, что метод внутреннего — наружного контраста не лишен ряда подводных камней, которые могут приводить к неправильному заключению о типе петли. Существуют рекомендации, как избегать этих подводных камней [37, 86].

6.2.3. Дислокационные петли малого размера

Если размер петли D становится меньше, чем $\xi_{g.\,eff}$, то дислокационные петли уже не видны как «петли». В кинематическом изображении в сильном пучке контраст петли вырождается в темное пятно, содержащее очень мало информации о деталях ее строения [97]. Даже в случае слабого пучка метод внутреннего — наружного контраста не применим для $D \leqslant 7$ нм [49]. Для дислокационных петель, размер которых меньше этого предела, используется метод черно-белого контраста, когда изображение образца получается в двухлучевых динамических условиях с $\omega = 0$ в светлом или темном поле [97]. Если при этом малая дислокационная петля расположена в приповерхностной области, где контраст осциллирует с глубиной (см. 4.7.5), то возникают характерные фигуры черно-белого контраста. Например, на рис. 18 показан образец меди, содержащий в основном дислокационные петли Франка вакансионного типа (образованные при облучении меди энергией 30 кэВ) в приповерхностном слое, наиболее близком к нижней поверхности образца.

На рис. 18 введен также вектор $\vec{l}$ черно-белого перехода, направленный от центра черной доли к центру белой, который понадобится в дальнейшем. Из-за самой природы осциллирующего с глубиной контраста черно-белый контраст петли изменяется на обратный, т. е. белый на черный, а черный на белый при изменении типа петли (V или I) или глубины «залегания»

петли z_0 в направлении $z_0 + {}^1/_2\xi_{g.\,eff}$. Следовательно, для определения типа петли нужна информация о знаке $(\vec{g}\cdot\vec{l})$ и глубине расположения петли z_0. Последнюю можно определить путем тщательных стереоснимков [97, 99].

Дополнительную информацию о направлении вектора Бюргерса и нормали $\vec{n}$ к плоскости петли можно получить из тонкой структуры центральной части черно-белого контраста [35, 70] и из внешней формы фигур черно-белого контраста сравнением экспериментально полученного и рассчитанного контрастов.

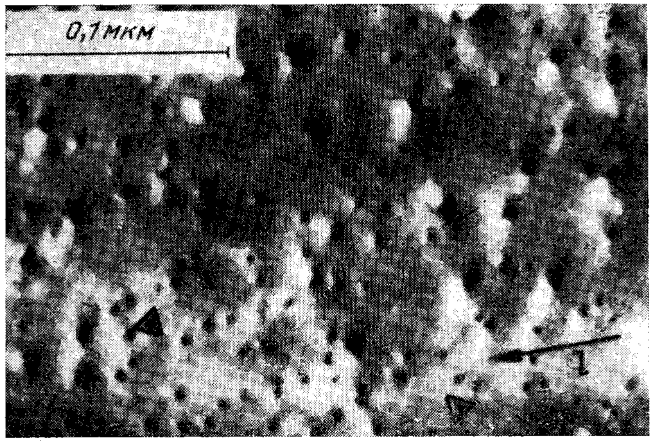


Рис. 18. Черно-белый контраст малых дислокационных петель (петель Франка) в медных образцах, облученных ионами энергий 30 кэВ. Динамическое темнопольное изображение при $\omega = 0$, $\vec{g} = (002)$. Внутри треугольников видны малые тетраэдры дефектов упаковки

В упруго изотропных или почти изотропных материалах форма контраста и, в частности, угол между $\vec{l}$ и $\vec{g}$ характерным образом зависит от направления $\vec{b}$ и $\vec{n}$ относительно $\vec{k}_0$ и $\vec{g}$ соответственно. Эти зависимости были получены численным интегрированием дифференциальных уравнений (29) и (31) [32, 35, 70, 97] или приближенным аналитическим интегрированием уравнения (31) [127].

Полученные в последнем случае результаты были успешно применены к анализу малых дислокационных петель в облученном ионами вольфраме [48, 64] и кобальте [38]. Недавние аналитические расчеты показали, что форма черно-белого контраста малых петель весьма чувствительна к упругой анизотропии [126].

6.3. ТЕТРАЭДРЫ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ

Дислокационные петли Франка в г. ц. к. металлах могут диссоциировать на *тетраэдры дефектов упаковки* (ТДУ), образованные дефектами упаковки в четырех гранях тетраэдра {111}, связанных сидячими дислокациями с $\vec{b} = \frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ на ребрах тетраэдра. Это превращение особенно выгодно в металлах с малой энергией дефекта упаковки, таких как золото, серебро или медь.

Одним из следствий малого значения вектора Бюргерса сидячих дислокаций, ограничивающих ТДУ, является то, что образуемый ими деформационный контраст довольно слабый. Следовательно, контраст ТДУ определяется главным образом площадями дефектов упаковки (которые могут давать полосчатый контраст, если ТДУ больше, чем экстинкционная длина [21]), т. е. форма контраста ТДУ в общем близка к форме проекции ТДУ на плоскость изображения. Несколько ТДУ, образовавшихся при облучении ионами в меди, показаны на рис. 18 символами, отражающими их внешнюю форму, ожидаемую для ориентации образца, близкой к (110).

Несмотря на слабое поле деформаций ТДУ могут приводить к появлению черно-белого контраста. Для протяженных ТДУ с длинами ребер порядка или больше $\xi_{g.\,eff}$ черно-белый контраст вырождается в так называемый контраст Эшби — Брауна [5], где осцилляции контраста с глубиной расположения дефекта подавляются из-за релаксации напряжений на поверхности фольги [22, 88]. При подходящих условиях даже малые ТДУ могут давать черно-белый контраст, подобный контрасту от малых дислокационных петель [101]. Однако в отличие от малых петель вектор $\vec{l}$, направленный от черного к белому, всегда параллелен или антипараллелен $\vec{g}$ (так как поле напряжений не имеет выраженного преимущественного направления). Последнее свойство иногда полезно для отличия малых петель от малых ТДУ.

6.4. ПОРЫ

Поры (полости, пузыри) наилучшим образом видны при динамических двухлучевых условиях. При этом поры действуют эквивалентно локальному изменению толщины образца t. Таким образом, в образце с толщиной фольги t в том интервале, где наблюдаются толщинные полосы, контраст поры темный в начале светлого толщинного контура и светлый в его противоположной части [118]. Если t находится за пределами области, где проявляется толщинный контраст, то контраст на поре светлый, но быстро ослабляется с уменьшением ее диаметра d. Наконец, если d меньше критической величины в несколько нанометров, то на сфокусированных изображениях поры не видны. В этом случае контраст значительно улучшается при соответствующей дефокусировке объективной линзы [100].

6.5. КАСКАДЫ СМЕЩЕНИЙ И РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ ЗОНЫ

Высокоэнергетичные ионы (а при облучении быстрыми нейтронами атомы, выбитые нейтронами) расходуют свою кинетическую энергию в кристаллах на образование так называемых каскадов, в пределах которых имеются многочисленные смещения атомов.

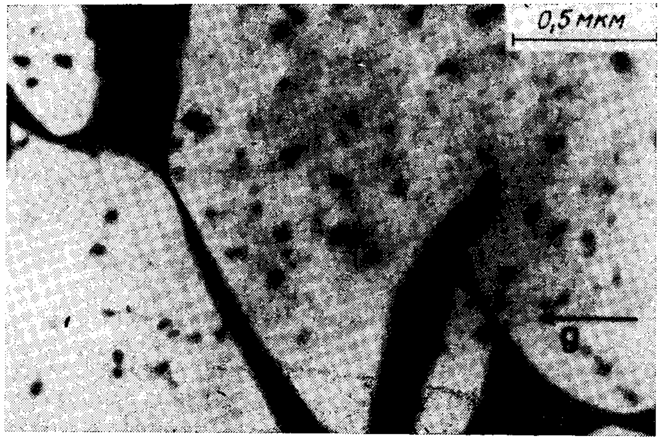


Рис. 19. Темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе $\vec{g} = (110)$ в полностью упорядоченном образце Cu_3Al, облученном ионами меди энергий 30 кэВ. Темные точки представляют собой зоны нарушения дальнего порядка, вызванные смещениями атомов при облучении ионами. Темные полосы обусловлены антифазными границами

В упорядоченном сплаве в результате этих смещений образуются зоны нарушения дальнего порядка, которые отражают размер и структуру каскадов. Такие разупорядоченные зоны могут быть видны на темнопольных изображениях с дифракционным вектором сверхструктуры $\vec{g}$ [65]. Пример разупорядоченных зон в Cu_3Au, облученном ионами Cu^+, показан на рис. 19.

7. ВЫДЕЛЕНИЯ

С помощью ПЭМ можно легко выявлять выделения второй фазы, что успешно использовалось с первых дней применения ПЭМ в материаловедении [56]. В зависимости от структуры поверхности раздела мы говорим о когерентных, частично когерентных или некогерентных выделениях. *Частично когерентная* частица может иметь одну когерентную границу и границу, в которой когерентность отсутствует (т. е. полукогерентную или некогерентную). Это может быть вызвано либо различными структурами

выделения и матрицы, либо большими смещениями вдоль межфазной границы [90]. Некогерентная частица имеет кристаллическую структуру, отличную от структуры матрицы. Часто при этом не существует никаких ориентационных соотношений между двумя фазами. Частица второй фазы может вызывать появление контраста по двум причинам: во-первых, за счет изменения электронных волн, проходящих через частицу (*контраст на выделении*) и, во-вторых, за счет изменения электронных волн, проходящих через колонки кристалла вблизи частицы, где кристалл искажен из-за присутствия частицы (*матричный или деформационный контраст*).

Интерпретация *матричного контраста* может быть проведена аналогично интерпретации контраста на дислокациях или радиационных дефектах. Деформационный контраст должен наблюдаться для различных ориентаций фольги и различных дифракционных векторов при четко выполненных динамических двухлучевых или кинематических условиях (см. разд. 4). Если наблюдается деформационный контраст, то его следует рассчитать для различных распределений деформации в тонкой фольге вокруг выделения. Сопоставление результатов расчетов и наблюдений дает качественную, а иногда и количественную модель выделения [5]. В работах [22, 88] показано, что при выполнении определенных условий для размера частиц второй фазы и величины деформации можно наблюдать черно-белый контраст (ЧБ контраст). Деформацию удобно выразить с помощью безразмерного параметра

$$Q = \varepsilon r_0^3 \cdot g \left(1/\xi_g^2\right). \qquad (35)$$

где r_0 — радиус частицы; g — величина дифракционного вектора; ξ_g — экстинкционная длина; ε — параметр, описывающий вынужденную деформацию частицы [5]. ЧБ контрасты получаются при определенных комбинациях r_0 и Q [22]. Выделения второй фазы с малыми значениями r_0 приводят к появлению ЧБ контраста с осцилляциями с глубиной так же, как для радиационных дефектов (см. разд. 6), тогда как для больших значений r_0 и Q осцилляции ЧБ контраста подавляются вследствие релаксации напряжений на поверхности фольги (контраст Эшби — Брауна). В этом случае знак поля смещений определяется однозначно из ТП изображений [5]. Очень большие дефекты вообще не дают ЧБ контраста [22]. Были проведены расчеты ПЭМ контраста для включений различной формы с учетом упругой анизотропии [81]. Главной проблемой при таком машинном моделировании является определение поля смещений выделения, расположенного в тонкой фольге.

В сплавах Cu — Co образуются сферические выделения (рис. 20), размеры которых зависят от условий термообработки [88]. При этом можно наблюдать типичный *контраст типа кофейного зерна. Линии отсутствия контраста* перпендикулярны

дифракционному вектору $\vec{g}$. Ширина долей зерна, измеренная в направлении, перпендикулярном $\vec{g}$, является мерой величины выделения.

Малые пластинчатые выделения в сплаве Al — Cu также образуют деформационный контраст (рис. 21, *а*). Контрастность изображения выделений зависит от действующего дифракционного вектора, так как поле смещений сильно анизотропно. Когерентные выделения серебра в сплавах Al — Ag не образуют деформационного контраста, потому что вокруг частицы не существует (почти) вынужденной деформации (рис. 21, *б*).

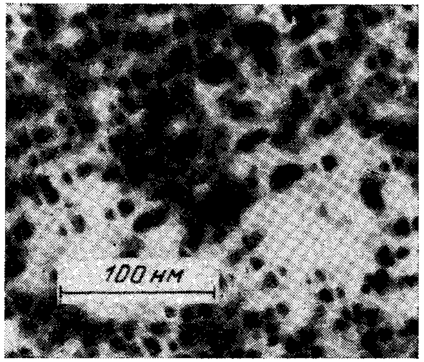


Рис. 20. Контракт от сферически симметричных деформационных полей, вызванных выделениями в сплаве Co—Cu. Различим контраст типа кофейного зерна

Полукогерентные выделения могут давать деформационный контраст, который можно оценить так же, как и в случае когерентных выделений, что и было показано для малых выделений Mo_2C в молибдене [81, 28]. Хирш и др. [56] показали, что, используя деформационный контраст (ТП и СП методики), можно изучать когерентные, полукогерентные и некогерентные выделения. Если симметрия выделения отличается от симметрии матрицы, то на дифракционной картине могут появляться дополнительные рефлексы. Форма такого выделения выявляется на ТП изображениях, полученных в рефлексе, принадлежащем выделению.

Сами *выделения* могут быть видимыми если: 1) имеется различие в структурном факторе двух фаз (*контраст за счет различия структурных факторов*), пример которого показан на рис. 21, *б*; 2) ориентация фольги такова, что определенные плоскости в выделении близки к точному брэгговскому положению (сильное отражение), в то время как никакие плоскости матрицы не находятся в таком положении (*ориентационный контраст*); 3) смещения в матрице, вызванные выделением, приводят к резкому изменению в выделении фазы волны (контраст *типа контраста от дефекта упаковки*); 4) образуется муаровая картина, обусловленная различием параметров решетки матрицы и выделения. Контраст, вызываемый различными причинами, подробно описан в работе [56].

Частицы второй фазы изменяют дифракционную картину чистой матрицы, потому, что, во-первых, появляются экстра-реф-

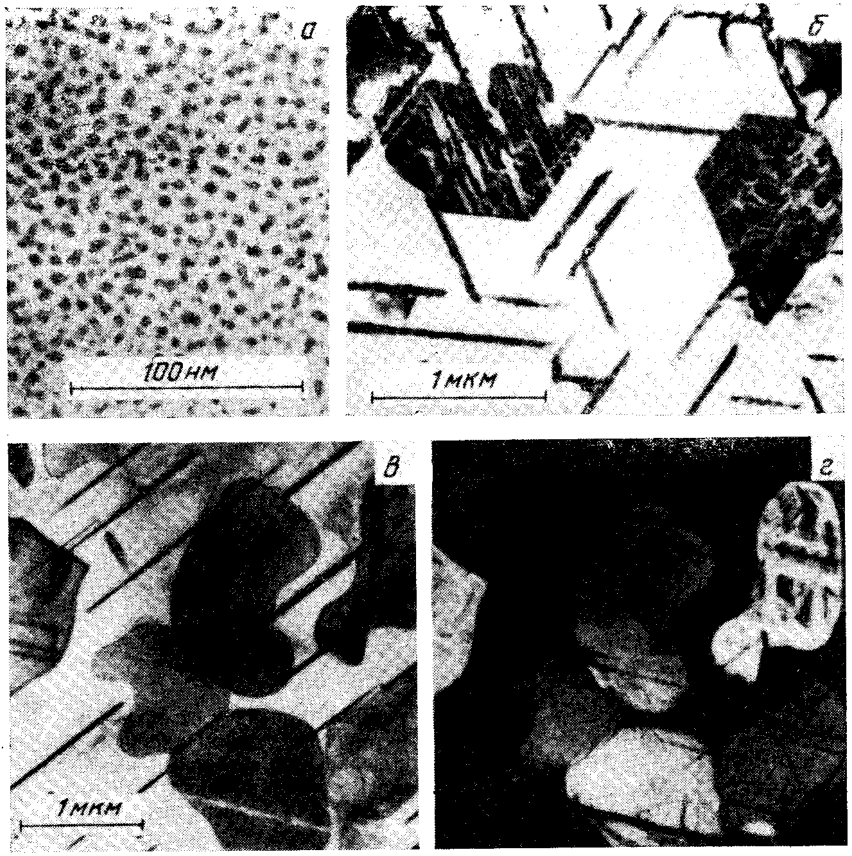
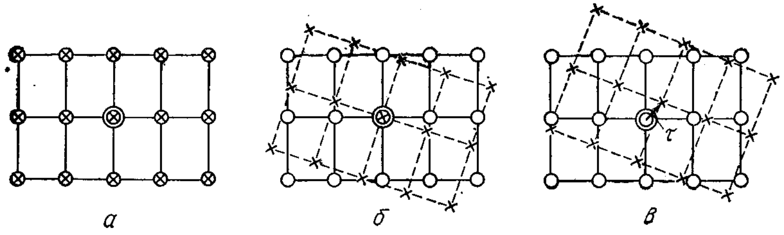


Рис. 21. Контраст выделений:
а — контраст за счет различия структурного фактора малых когерентных выделений в сплавах Al — 6 % Ag, деформационный контраст не наблюдается; *б* — контраст за счет различия структурного фактора некогерентных больших выделений в сплавах Al — 6 % Ag, отожженных 1000 мин при 400 °C (θ''-выделения), ориентация фольги ~(110), видны дислокации между матрицей Al и выделениями Ag; *в* — контраст в некогерентных сплавах Al — 4 % Cu за счет различия структурного фактора, ориентация фольги (106), СП изображение; *г* — ТП изображение в рефлексе выделения Cu, (видны выделения Cu только одного ориентационного типа); *д* — дифракционная картина рис. 21, *в*, *г*

лексы благодаря дифракции от самих выделений; во-вторых, частицы второй фазы оказывают влияние на дифракционные рефлексы матрицы; в-третьих, возможна двойная дифракция (если частицы находятся внутри матрицы); в-четвертых, так как выделения обычно малы, то форма их дифракционных рефлексов обратна форме (малых) частиц.

8. СТРУКТУРА ГРАНИЦ ЗЕРЕН И ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Внутренние поверхности определяют многие свойства материалов. Для понимания свойств важно знать структуру дефектов, которые фактически являются областями пространства, где соприкасаются два кристалла. Поверхности раздела между разными материалами называются *гетерофазными границами* (или просто



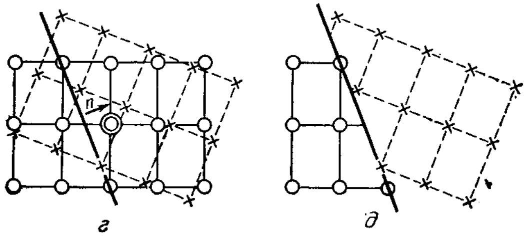


Рис. 22. Идеализированное строение кристаллических поверхностей раздела:
а — совмещение двух кристаллов; *б* — наложение второго повернутого кристалла (четыре параметра); *в* — наложение повернутого и смещенного кристалла (три параметра); *г* — введение поверхности межфазной границы *S* (три параметра); *д* — удаление неподходящих атомов на поверхности раздела

поверхностями раздела). Поверхности раздела между кристаллами, отличающимися только относительной ориентацией и (или) трансляционным смещением называются *гомофазными границами*. Гомофазные границы включают границы зерен, дефекты упаковки, двойники и антифазные границы в упорядоченных сплавах. В первой части этого раздела будут рассмотрены возможности определения структуры гомофазных границ. Во второй части представлены некоторые результаты, полученные при изучении гетерофазных границ.

Согласно концепции, изложенной в [69], для геометрического описания поверхности раздела необходимо знать десять пара-

метров (рис. 22). Эта концепция исходит из представлений о двух взаимопроникающих кристаллах, которые затем разориентируются (четыре параметра) и смещаются относительно друг друга (три параметра). Три дополнительных параметра необходимы для введения плоской поверхности раздела. И, наконец, атомы одного кристалла переносятся на одну сторону от поверхности раздела, а атомы другого — на другую. При таком подходе симметрия межфазной границы может быть весьма элегантно описана с помощью теории групп [47, 69]. Дефекты упаковки и антифазные границы являются чисто трансляционными поверхностями раздела, тогда как границы зерен представляют собой общий случай гомофазных границ. Геометрические параметры могут изменяться вследствие релаксации (см. гл. 2).

8.1. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ЧИСТО ТРАНСЛЯЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

В чисто трансляционных межфазных границах (дефектах упаковки, антифазных границах) две части совершенного кристалла смещены друг относительно друга. Обычно плоскость поверхности раздела совпадает с плотноупакованной плоскостью. Например, трансляционный вектор $\tau = {}^1/_6 \langle 112 \rangle$ для дефекта упаковки (ДУ) в г. ц. к. материалах, в то время как для антифазной границы в упорядоченной структуре τ соответствует вектору решетки разупорядоченной структуры. ПЭМ-контраст образуется в площади проекции (обычно) наклонной трансляционной поверхности раздела. Пусть глубина расположения поверхности раздела составляет t, а часть кристалла, лежащая ниже поверхности раздела, смещена относительно верхней части на расстояние, определяемое величиной и знаком трансляционного вектора τ.

Дифракционный контраст легко рассчитать, используя так называемый «матричный подход» [2]. Этим методом можно рассчитать контраст для общего многолучевого случая. Мы ограничимся рассмотрением только двухлучевого случая, учитывая кроме проходящего пучка φ_0 только один рассеянный пучок φ_g. Амплитуды рассеянного пучка φ_g и проходящего пучка φ_0 представляются в виде столбчатого вектора:

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_g \end{pmatrix}. \qquad (36)$$

В работе [2] изменения амплитуды после прохождения через совершенный кристалл толщиной t [ω — нормированная дифракционная ошибка, см. уравнение (7)] описывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \varphi_0(t,\ \omega) \\ \varphi_g(t,\ \omega) \end{pmatrix}_{out} = M(t\ \omega) \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_g \end{pmatrix}_{in}, \qquad (37)$$

где индексы in и out относятся к входящей и выходящей волнам для совершенного кристалла. Начальные значения: $\varphi_0 = 1$, $\varphi_g = 1$

$$M(t,\ \omega) = \begin{pmatrix} \varphi_0^0 & \varphi_g^{0-} \\ \varphi_g^0 & \varphi_0^{0-} \end{pmatrix}, \qquad (38)$$

где [см. уравнение (14)]

$$\varphi_0^0(t,\ \omega) = \cos \pi\sigma t - i\frac{\omega \sin \pi\sigma t}{(1+\omega^2)^{1/2}}; \quad \varphi_g^0(t,\ \omega) = \frac{i \sin \pi\sigma t}{(1+\omega^2)^{1/2}}, \qquad (39)$$

с учетом аномального поглощения, которое означает, что σ — комплексная величина; нормальным поглощением пренебрегают. Для того, чтобы получить φ_0^{0-} и φ_g^{0-} из уравнения (38), необходимо нормированную дифракционную ошибку ω в уравнении (39) заменить на $-\omega$.

Влияние плоского дефекта в просвечиваемом образце на распределение амплитуд различных волн можно описать матрицей рассеяния дефекта M^d. Эта матрица для чисто трансляционной поверхности раздела обозначается M^α:

$$M^\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} \end{pmatrix}, \qquad (40)$$

где $\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{\tau}$ ($\vec{g}$ — дифракционный вектор, $\vec{\tau}$ — смещение совершенного кристалла ниже дефекта относительно верхней части кристалла).

Амплитуды волн, проходящих через образец (полная толщина фольги t), содержащей такие трансляционные поверхности раздела (глубина залегания $t_1(x)$, см. разд. 4), определяются тремя составляющими: 1) вкладом от совершенного кристалла [толщина фольги $t_1(x)$], лежащего выше плоскости дефекта и описываемого матрицей рассеяния $M(t_1,\ \omega)$ [уравнение (38)]; 2) вкладом от самого плоского дефекта [матрица рассеяния M^α, уравнение (40)]; 3) вкладом от совершенного кристалла (толщиной $t_2 = t - t_1$), лежащего ниже дефекта [матрица рассеяния $M(t_2,\ \omega)$].

Амплитуды волн на нижней поверхности фольги выражаются как

$$\begin{pmatrix} \varphi_0(t) \\ \varphi_g(t) \end{pmatrix} = M(t_2,\ \omega) \cdot M^\alpha \cdot M(t_1,\ \omega) \begin{pmatrix} \varphi_0(0) \\ \varphi_g(0) \end{pmatrix}. \qquad (41)$$

С помощью уравнения (41) можно оценочно рассчитать контраст от наклонного дефекта для различной глубины его залегания.

Для контраста от наклонного дефекта упаковки (ДУ) внутри кристалла можно получить следующие результаты [2].

1. Контраст состоит из темных и светлых полос в площади проекции ДУ.

2. С увеличением толщины фольги в центральной области дефекта образуются новые полосы.

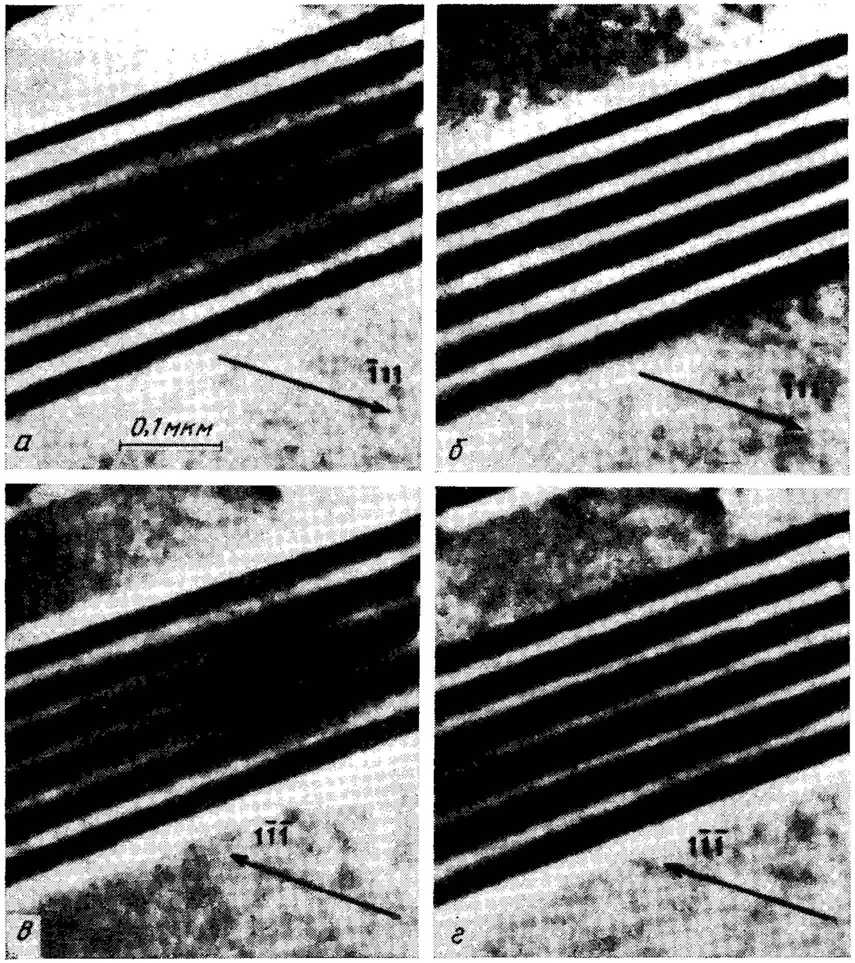


Рис. 23. Изображения дефекта упаковки внедрения в Cu — 10 % (ат.) Al: *а* — СП, $\vec{g} = (\bar{1}11)$; *б* — ТП, $\vec{g} = (\bar{1}11)$, *в* — СП, $\vec{g} = (11\bar{1})$; *г* — ТП, $\vec{g} = (11\bar{1})$. Правило авторов [42] выполняется

3. Полосы параллельны ближайшей к дефекту поверхности.

4. Светлопольный (СП) полосчатый контраст симметричен относительно центра фольги, а изображение в темном поле (ТП) аналогично изображению в СП для ДУ, близкого к верхней поверхности фольги и дополнительно изображению в СП при расположении ДУ близко к нижней поверхности.

На рис. 23 приведен пример контраста в сплаве Cu — 15 % (ат.) Al. Изображение ДУ характеризуется величиной $\alpha = 2\pi\vec{g}\cdot\vec{\tau}$.

В г. ц. к. материалах дефекты упаковки образуются главным образом в плоскостях $\{111\}$ смещением на величину $\vec{\tau} = {}^1/_6\,\langle 112\rangle$ или же удалением или добавлением плоскости атомов. Это может происходить при конденсации в плотноупакованных плоскостях вакансий или внедренных атомов. В материалах с г. ц. к. решеткой дефекты упаковки разделяются на ДУ внедрения и вычитания.

Определение типа ДУ идентично определению знака α. Из правила симметрии известно, что знак полос контраста в СП и ТП в верхней части просвечиваемой фольги положителен (светлая полоса) для $\alpha > 0$ (толстая фольга). Из СП и ТП изображений ДУ (см. рис. 23) мы можем определить верхнюю и нижнюю поверхности. Так как мы знаем знак α из крайней полосы изображения в СП, то у нас есть данные, необходимые для определения значения $\vec{\tau}$. Этот метод впервые предложен в работе [51]. Авторы работы [42] отмечали, что тип дефекта можно определить только из ТП изображения, знание наклона при этом не является необходимым. Ими показано, что $\vec{\tau}$ можно определить следующим простым методом. Дифракционный вектор $\vec{g}$ проводится как стрелка с началом в центре полос контраста на ТП изображении. Дефект упаковки будет типа вычитания (внедрения), если ограничивающая полоса со стороны острия стрелки белая (черная). Контраст ДУ исчезает, если $\vec{g}\cdot\vec{\tau}$ равно целому числу. Направление $\vec{\tau}$ можно определить по двум изображениям с различными дифракционными векторами, на которых контраст ДУ исчезает. Контраст от доменных границ, двойников, антифазных границ можно также рассчитать по матричному методу [2].

8.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Границы зерен (ГЗ) многие годы являются объектом интенсивного исследования с помощью ПЭМ и в настоящее время имеется множество статей и обзорных работ по этому вопросу [8, 19, 23]. Хорошо известно, что структура ГЗ важна для понимания проблем сегрегации, текстуры рекристаллизации, межзеренного охрупчивания и, конечно, эти свойства зависят от зернограничной связи между кристаллами. В публикациях, перечисленных выше, показано, что можно получить обширную информацию при изучении ПЭМ дифракционного контраста, при дифракционных исследованиях, а с недавнего времени также используя прямое разрешение решетки.

Изучая ПЭМ дифракционный контраст, можно исследовать внутреннюю структуру ГЗ, при этом главным образом могут анализироваться дислокации. В особых случаях с помощью ПЭМ можно определять геометрические параметры. Дифракционные

исследования допускают определение «ширины» и симметрии ГЗ, тогда как прямое разрешение посредством высокоразрешающей электронной микроскопии позволяет анализировать атомную структуру границы.

В главе 2б показано, что ГЗ можно описывать различными способами: дислокационной моделью, моделью плоскостей сопряжения, моделью совпадающих узлов. Все они отражают релаксационные явления на ГЗ в разных конфигурациях дефектов. Из моделей следует, что существуют определенные разориентации, при которых ГЗ обладают низкой энергией, и для этих разориентаций характерны низкие значения $\sum$ решетки совпадающих узлов [1].

Если определены симметрия границы и входящие в нее дислокации, то ГЗ определена полностью. В принципе, параметры, описывающие ГЗ, можно определить с помощью ПЭМ, сравнивая экспериментальные микрофотографии, полученные при хорошо определенных дифракционных условиях, с результатами машинного моделирования, проведенного с использованием динамической теории дифракции электронов. Для машинного моделирования необходимо, чтобы были известны смещения атомов плоскостей решетки при релаксации и множество других экспериментальных параметров, таких как толщина, ориентация поверхности раздела, экстинкционная и абсорбционная длины. Кроме того, должны быть точно установлены такие экспериментальные параметры, как число дифрагирующих пучков и соответствующая им величина s.

Расчеты контраста могут быть очень сложными. Каждый пучок, возбужденный в верхнем кристалле, является первичным для нижнего кристалла и может вызывать появление последующих пучков в этом кристалле. Таким образом, полное число пучков, распространяющихся в нижнем кристалле, может быть существенным, и при этом на взаимодействие пучков сильное влияние оказывает ориентационное соотношение этих кристаллов. Наиболее ясная интерпретация существует для трех экспериментальных ситуаций.

1. Двухлучевая дифракция в одном кристалле и пренебрежимо малая дифракция в другом. Либо верхний, либо нижний кристалл может быть ориентирован для двухлучевой дифракции, а недифрагирующий кристалл рассматривается, как тело, в котором есть нормальное и нет аномального поглощения. Поведение контраста аналогично поведению толщинных контуров. Эти дифракционные условия могут выполняться только приблизительно, так как в недифрагирующем кристалле неизбежно возбуждаются слабые пучки, которые могут взаимодействовать с пучком, выбранным для формирования изображения. Это было показано в работе [63], авторы которой сравнили кривые почернения вдоль нормали к экспериментально полученным толщинным контурам ГЗ с рассчитанными профилями. В работе [63] показано, что недифрагирующий кристалл ведет себя не просто как поглощающий клин и что ослабление пучков этим кристаллом нельзя адекватно описать какой-либо простой функцией.

2. Одновременная двухлучевая дифракция в двух кристаллах. В этом случае образец ориентирован так, что в верхнем кристалле образуется только один сильный дифрагированный пучок, который не дифрагирует в нижнем кристалле. А в нижнем кристалле единственный сильный дифрагированный пучок возбуждается первичным пучком. Обычно получают только СП изображения [63].

3. Если это возможно с кристаллографической точки зрения, то в соседних кристаллах может происходить дифракция от семейств плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями и ориентацией. Такие плоскости можно рассматривать как общие, и тогда этот случай является частным случаем условия 2. Такая ориентация может использоваться для измерения относительного смещения двух смежных кристаллов.

Ориентационные соотношения между соседними зернами и нормалью к их поверхности раздела можно определить экстраполяцией, используя три микрофотографии и соответствующие им картины дифракции, полученные при различных, надежно установленных ориентациях. Для специальных конфигураций можно измерить боковое смещение τ [87, 93].

ПЭМ контраст зернограничных дислокаций можно получить аналогично контрасту решеточных дислокаций. Однако для зернограничных дислокаций необходимо также учитывать параметры, описывающие геометрию поверхности раздела и дифракционные условия обоих кристаллов. Направление вектора Бюргерса $\vec{b}$ дислокаций ГЗ можно определить, используя критерий $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$. Однако точность этого полуколичественного метода мала, так как величина вектора Бюргерса вторичных зернограничных дислокаций обычно мала.

Предполагается, что при определенных разориентациях ГЗ между двумя кристаллами имеют низкоэнергетичную структуру. Можно полагать, что такая низкоэнергетичная структура состоит из рядов близкорасположенных дислокаций, так называемых «первичных» дислокаций. Любое отклонение от такого низкоэнергетического ориентационного соответствия сопровождается появлением сетки «вторичных» дислокаций. Экспериментальное наблюдение этих дислокаций было проведено, главным образом на «искусственных» двойниковых границах (001) в золоте [103]. ПЭМ исследования выявили наличие сетки недиссоциированных вторичных дислокаций (рис. 24). Расстояние между дислокациями с одинаковыми векторами Бюргерса зависит от отклонения $\Delta\theta$

---

[1] Решетку совпадающих узлов (РСУ) можно получить, допуская взаимное проникновение решеток двух разориентированных кристаллов и позволяя узлам решеток совпадать. Пространственная решетка, образуемая совпадающими узлами, называется РСУ. Доля совпадающих узлов (в одном кристалле) определяется как $1/\Sigma$ (см. гл. 2б, разд. 2.2.1)

от положения точного совпадения. Наблюдения согласуются с предсказаниями теории [18]. Вторичные дислокации могут расщепляться на частичные вторичные дислокации и структуры, подобные дефектам упаковки. Это наблюдается не только в металлах, но и в полупроводниках [6].

Решеточные дислокации могут взаимодействовать с границами зерен при течении, ползучести и рекристаллизации [107]. Многие

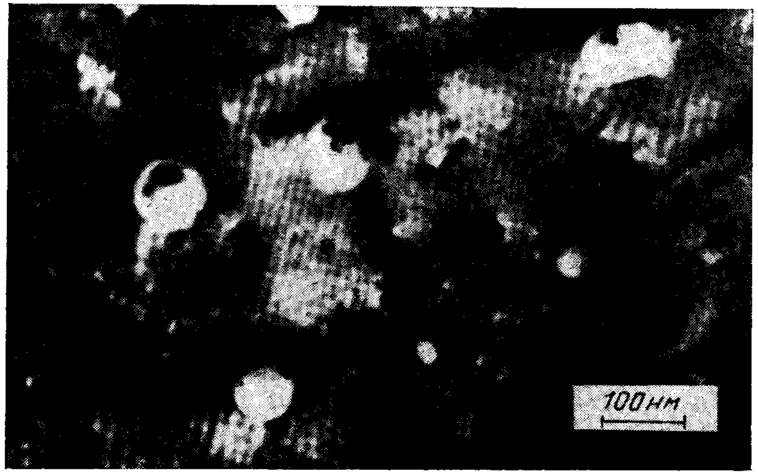


Рис. 24. «Искусственные» двойниковые границы в бикристалле золота, угол двойникования около $\Sigma = 5$ (36,9°). Видна квадратная сетка зернограничных винтовых дислокаций. Вектор Бюргерса, $\vec{b} = (a/10)\langle 310\rangle$. Дислокации обусловлены отклонением от точной ориентации $\Sigma = 5$

ПЭМ наблюдения реакций решеточных дислокаций с дислокациями ГЗ можно объяснить на основе дислокационной модели структур ГЗ. При реакциях дислокаций решетки с дислокациями границ зерен вектора Бюргерса сохраняются и дислокационные линии оканчиваются только на других дислокациях или на свободной поверхности.

8.3. ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

В работе [102] показано, что использование дифракционных методов в ПЭМ может быть полезно при исследовании атомной структуры границ зерен (ГЗ). Каждая ГЗ представляет собой периодическую последовательность деформированных (несовпадающих) областей и областей хорошего соответствия. Электроны и рентгеновские лучи рассеиваются этой периодической структурой с единичной ячейкой, соответствующей решетке совпадающих

узлов (РСУ). Если известны (периодические) смещения на ГЗ, то можно рассчитать фактор рассеяния таких границ, главным образом, двойниковых для различных рефлексов, обусловленных ГЗ. Обратная решетка двойниковой границы, например, представляет собой тонкие стержни, интегральная интенсивность в этих стержнях зависит от рассеивающего фактора (см. Приложение). Длина стержня обратно пропорциональна толщине искаженной области около ГЗ. Эта зернограничная «толщина» приблизительно равна расстоянию между дислокациями в ГЗ.

8.4. ПРЯМОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) можно получать прямое изображение определенных границ зерен (ГЗ). В условиях ВРЭМ структура образца должна быть периодической в направлении пучка электронов, формирующего изображение. Следовательно, можно изучать только границы наклона, для которых ось наклона параллельна направле-

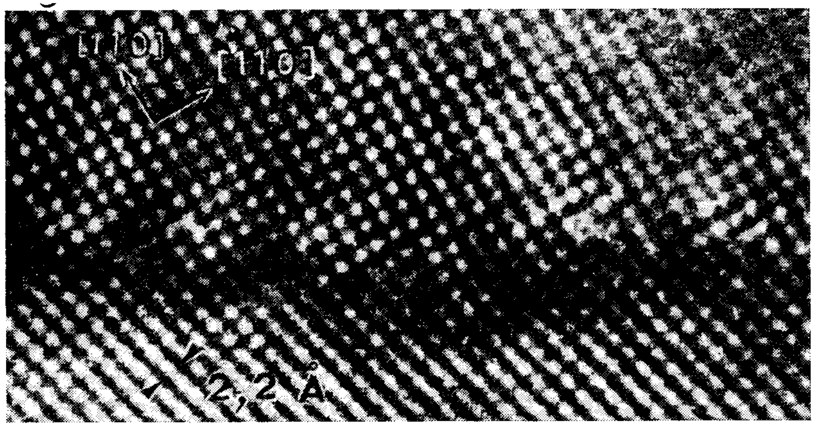


Рис. 25. Высокоразрешающее изображение чисто наклонной границы в молибдене; ориентация фольги [001]

нию пучка. Так как в центральной части границ строгая периодичность нарушается, разрешение прибора по точкам должно быть достаточно хорошим, чтобы информация о релаксации атомов переносилась через объективные линзы несмотря на значительную сферическую аберрацию лучших из применяемых в настоящее время линз.

С помощью ВРЭМ изучены границы наклона в кремнии [16], германии [78] и молибдене [91]. Для таких исследований толщина образца не должна превышать 15 нм. Микрофотография границы наклона в германии приведена на рис. 25. Для определения поло-

жения атомов, близких к ГЗ, необходимо моделирование контраста. При этом обычно предполагается определенная конфигурация атомов около границы наклона. Расчетные изображения сравниваются с экспериментально наблюдаемыми для различных величин дефокусировки. Расположение атомов при моделировании изменяется до тех пор, пока не будет наблюдаться полное совпадение между рассчитанными и экспериментальными изображениями.

8.5. ПЭМ КОНТРАСТ ОТ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Гетерофазные границы разделяют два материала с различной структурой и (или) различным химическим составом. Например, при любом фазовом превращении гетерофазная граница разделяет разные фазы. Это справедливо как для внутренней поверхности мартенситного превращения, где межфазные границы разделяют области с одинаковым химическим составом, но разной структурой, так и для выделения, сформированного диффузионным путем. Однако систематическим ПЭМ исследованиям структуры таких поверхностей раздела посвящено всего несколько работ. При таких исследованиях необходимы экспериментальные изображения наклонных внутренних поверхностей при таких дифракционных условиях, когда рефлексы от обеих кристаллических структур возникают одновременно или последовательно. Наблюдения необходимо сравнивать с расчетными контрастами. Общие уравнения для полей упругих смещений и напряжений были получены в работе [14]. Эти результаты, однако, до сих пор не использованы для расчетов контраста от внутренних поверхностей раздела.

Геометрию гетерофазных внутренних поверхностей можно описать на основе обобщения представлений о геометрии границ зерен [9]. Получаемые при этом модели являются по существу моделями соответствия — несоответствия, согласно которым области хорошего «соответствия» являются островками, в которых достигается частичная подгонка решеток двух кристаллов друг к другу, а области несоответствия представляют собой линейные дефекты границы типа дислокаций либо ступенек (фасеток).

Эта модель была применена к описанию границы между двумя кубическими кристаллами — медью и серебром [80], а также для гексагональных кристаллов [15]. Поверхность раздела металл—карбид металла изучалась различными авторами [28, 36]. В работе [36] подробно изучена поверхность раздела между молибденом и выделениями Mo_2C, которые образуются при охлаждении пересыщенного раствора. На ПЭМ микрофотографиях (рис. 26) можно наблюдать контраст дислокационного типа. Определение вектора Бюргерса с помощью простого правила $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ однозначно невозможно. Характер контраста указывает на то, что в этом случае вектор Бюргерса является вектором типа $^1/_2$ (111). Дифракционные картины позволяют получить ориентационные

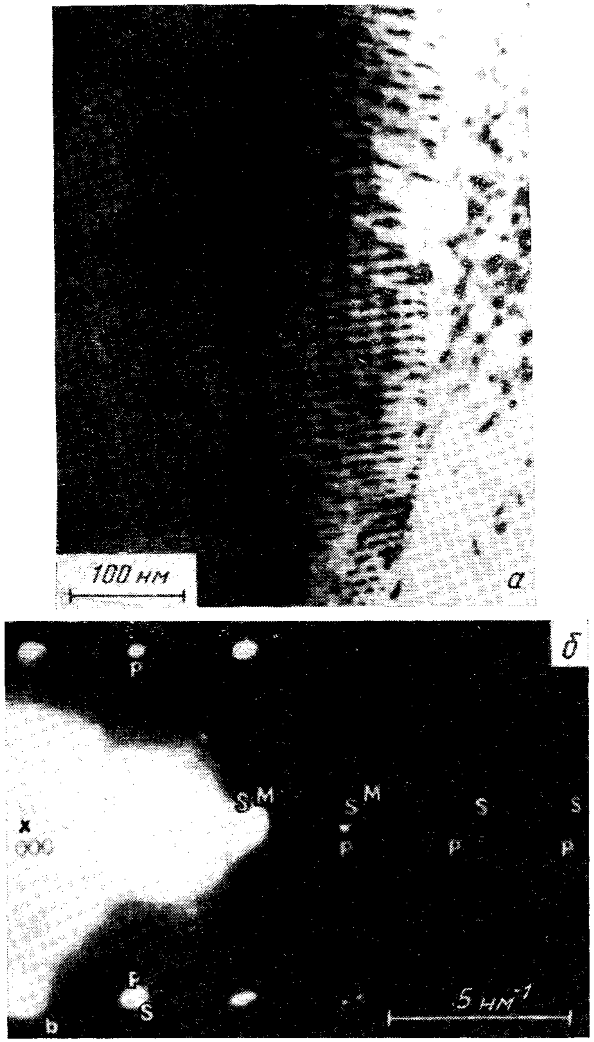


Рис. 26. Межфазная граница между молибденом и Mo_2C:
а — виден дислокационный контраст, вектор Бюргерса определить однозначно нельзя; *б* — дифракция от той же самой границы в клиновой конфигурации, из-за «граничного» кристалла наблюдаются «тяжи»

соотношения между молибденом и Mo_2C. Плотноупакованные плоскости решетки молибдена почти параллельны плоскостям Mo_2C (соотношение Бюргерса). Были проведены тщательные дифракционные исследования для наклонной поверхности раздела, когда в каждом кристалле образуется клин. Было показано, что

кроме рефлексов молибдена и Mo_2C наблюдаются также тяжи, лежащие между ними. Образование таких дополнительных тяжей можно просто объяснить, предположив существование граничного кристалла между чистыми молибденом и Mo_2C. Определенная по максимальной длине тяжа минимальная толщина поверхностного кристалла соответствует девяти межплокостным расстояниям молибдена.

9. ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ПЭМ

9.1. ВВЕДЕНИЕ

К высокоразрешающей ПЭМ мы относим все случаи использования современных электронных микроскопов в режимах, когда достигается предельное разрешение. Последнее определяется аберрациями объективной линзы (сферической и хроматической), астигматизмом и т. д. при оптимальных положении и размере объективной апертуры, направлении первичного электронного пучка по отношению к оптической оси, фокусировке объективной линзы (см. также разд. 2). При таких оптимальных условиях в современных микроскопах, специализированных для работ с высоким разрешением, достигается разрешение по точкам $\sim$0,2 нм и разрешение плоскостей решетки $\sim$0,1 нм. В настоящее время высокоразрешающая ПЭМ играет небольшую роль в физическом металловедении, но ее положение может измениться в ближайшем будущем, когда современное поколение электронных микроскопов получит широкое распространение и станет доступным для металловедческих лабораторий. Поэтому здесь мы даем лишь краткое описание основных принципов высокоразрешающей электронной микроскопии. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только сферической аберрации, как наиболее важной погрешности линз для работы в режиме высокого разрешения. Для более подробного ознакомления с высокоразрешающей ПЭМ мы отсылаем читателя к обзорам по ВРЭМ, приведенным в библиографическом списке.

9.2. ФУНКЦИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ

Предположим, что образец ориентирован перпендикулярно оптической оси микроскопа, и расположим начало декартовых координат на нижней поверхности образца, а ось z (единичный вектор e_z) направим вниз, т. е. по направлению к объективной линзе. Допустим, что падающий пучок параллелен e_z. Пространственный вектор в плоскости, перпендикулярной e_z, обозначим $\hat{r}$. Объективная линза может быть сфокусирована на плоскость $z = f$, где $f > 0$ ($f < 0$), т. е. быть перефокусированной (недофокусированной) по отношению к нижней поверхности образца ($z = 0$). Обозначим волновую функцию электрона в плоскости $z = 0$ через [1] $\psi_0(\hat{\vec{r}})$. При распространении волны от $z = 0$ к $z = \delta$ функция $\psi_0(\hat{\vec{r}})$ преобразуется за счет дифракции Френеля в $\psi_\delta(\hat{\vec{r}})$. Отметим, что для $\delta > 0$ волновая функция $\psi_\delta(\hat{\vec{r}})$ реально существует в плоскости $z = \delta$, в то время как для $\delta < 0$ $\psi_\delta(\hat{\vec{r}})$ обозначает виртуальную волновую функцию, которая переходила бы в $\psi_0(\hat{\vec{r}})$ при $z = 0$, если бы волна распространялась в пустом пространстве, т. е. при отсутствии образца.

[1] В этой главе ψ относится к координате z.

Распространение электронной волны через систему изображения микроскопа описывается на языке частичных волн или волн Фурье с амплитудой $\tilde{\psi}(\vec{p})$ и предполагается, что волны Фурье $\tilde{\psi}_0$ и $\tilde{\psi}_\delta$ выходят либо из плоскости $z = 0$, либо из плоскости $z = \delta$:

$$\tilde{\psi}_j(\vec{p}) = \int \tilde{\psi}_j(\hat{\vec{r}}) \exp(-2\pi i \vec{p}\cdot\hat{\vec{r}})\, d^2\hat{\vec{r}}, \quad j = 0,\ \delta, \tag{42}$$

где $\vec{p}$ — вектор «пространственной частоты», перпендикулярный e_z с началом на оптической оси. Так как $\vec{p}$ имеет размерность обратной длины, то это вектор в обратном пространстве. $\tilde{\psi}_0$ и $\tilde{\psi}_\delta$ связаны между собой теоремой (дифракции) Френеля:

$$\tilde{\psi}_\delta(\vec{p}) = \tilde{\psi}_0(\vec{p}) \exp[-i\chi_\delta(p)], \tag{43}$$

где

$$\chi_\delta(p) = \pi\lambda\delta p^2; \tag{44}$$

λ — длина волны электрона.

Частичная волна, соответствующая вектору пространственной частоты $\vec{p}$ и образующая угол $\alpha \approx p/k$ ($k = 1/\lambda$) с оптической осью, при прохождении через объективную линзу претерпевает добавочный сдвиг фаз, вызванный сферической аберрацией этой линзы:

$$\chi_s(p) = {}^1\!/_2 \pi C_s \lambda^3 p^4, \tag{45}$$

где C_s — константа сферической аберрации, обычно порядка нескольких миллиметров. Тогда в задней фокальной плоскости объективной линзы (индекс b) мы получим распределение амплитуд

$$\tilde{\psi}_b(\vec{p}) = \tilde{\psi}_0(\vec{p}) \exp[-i\chi(p)] \tag{46}$$

с функцией волновой аберрации

$$\chi(p) = \chi_\delta + \chi_s = 2\pi\,[{}^1\!/_2 \lambda\delta p^2 + {}^1\!/_4 C_s \lambda^3 p^4]. \tag{47}$$

Апертурная диафрагма (предполагается, что она круглая) отсекает в задней фокальной плоскости объективной линзы все частичные волны с углом с оптической осью $\alpha > \alpha_{max}$. Учитывая, что $\alpha = p/k$ (см. выше) введем апертурную функцию $A(p)$:

$$A(p) = 1 \quad \text{для} \quad p \leq p_{max} = k\alpha_{max},$$

$$A(p) = 0 \quad \text{для} \quad p > p_{max}. \tag{48}$$

Таким образом, непосредственно за апертурой объектива мы имеем

$$\tilde{\psi}_b(\vec{p}) = \tilde{\psi}_0(\vec{p})\,T(p), \quad T(p) = A(p)\exp[-i\chi(p)]. \tag{49}$$

$T(p)$ называется функцией оптического пропускания. Последующую систему изображения (промежуточные линзы, проекционная линза) можно рассматривать как свободную от аберраций. Поэтому конечная амплитуда изображения на флуоресцентном экране (или фотопластинке) определяется из $\tilde{\psi}_b(\vec{p})$ в соответствии с уравнением (49) обратным Фурье-преобразованием:

$$\psi_m(\vec{r}) = \int \tilde{\psi}_0(\vec{p})\cdot T(p)\exp\left(-2\pi i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{M}\right)d^2\vec{p}, \tag{50}$$

где индекс m используется для обозначения «увеличенного» изображения, M — электронно-оптическое увеличение. [Одинаковый знак экспонент первоначального уравнения (42) и обратного уравнения (50) Фурье-преобразования объясняет разворот в 180° между дифракционной картиной и изображением, см. разд. 2].

9.3. ПОСЛЕДСТВИЯ ВОЛНОВОЙ АБЕРРАЦИИ

Объективная апертурная диафрагма вырезает все частичные волны $\tilde{\psi}_0(\vec{p})$ с $\vec{p} > p_{max}$. Эти частичные волны формируются деталями структуры $\psi_0(\vec{r})$ с «длиной волны» $\lesssim 1/p_{max}$. Поэтому такие детали структуры в $\psi_m(\vec{r})$ полностью отсутствуют. Более того, фазы частичных волн $\tilde{\psi}_0(\vec{p})$ с $p \leqslant p_{max}$ сдвигаются из-за функции волновой аберрации $\chi(p)$, так что после рекомбинации этих частичных волн в плоскости изображения даже для структур с длиной волны $> 1/p_{max}$ «структура» $\psi_m(\vec{r})$ может значительно отличаться от $\psi_0(\vec{r})$. Для иллюстрации рассчитаем $\chi(\vec{p})$, полагая $C_s = 3$ мм, $\lambda = 3{,}7$ нм, $\delta = 0$ (точно сфокусированная объективная линза), $p = p_1 = (1\ \text{нм})^{-1}$ и $p_2 = (0{,}7\ \text{нм})^{-1}$. Из уравнения (47) получаем $\chi(p_1) = 13{,}7°$ и $\chi(p_2) = 57°$. Следовательно, в этом случае аберрация, вероятно, пренебрежимо мала для изображения структур размером 1 нм и больше, но становится значительной для изображения структур размером порядка 0,7 нм или меньше. Очевидно, что негативное влияние $\chi(p)$ на формирование изображения для определенного интервала p можно уменьшить. Это достигается, когда оба составляющих $\chi(p)$ члена действуют в противоположном направлении; так как C_s всегда больше нуля, то целесообразно работать с $\delta < 0$, т. е. с соответствующей недофокусировкой объективной линзы. Для одного из специальных случаев в следующем разделе будет дана количественная иллюстрация.

9.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ОБЪЕКТА СО СЛАБЫМ ФАЗОВЫМ КОНТРАСТОМ

В настоящее время высокоразрешающее изображение с распределением интенсивности $I_m(\vec{r}) = |\psi_m(\vec{r})|^2$, которое непосредственно интерпретируется в терминах деталей структуры образца, получается только от чрезвычайно тонких образцов толщиной $t \gtrsim 10$ нм в зависимости от состава образца. В таких случаях применимо приближение объекта со слабым фазовым контрастом. Нетрудно показать, что предполагая аксиальное освещение, волновую функцию $\psi_0(\vec{r})$ достаточно тонких образцов можно представить в виде

$$\psi_0(\vec{r}) \approx \exp[+i\omega_0(\vec{r})] \approx 1 + i\omega_0(\vec{r}), \tag{51}$$

где $\omega_0(\vec{r})$ — действительная величина с абсолютным значением $\ll 1$, пропорциональная электростатическому потенциалу $V(\vec{r}, z)$ в образце, спроецированному вдоль направления электронного пучка (= оси z, начало координат на нижней поверхности образца!):

$$\omega_0(\vec{r}) \sim \int_{-t}^{0} V(\vec{r}, z)\,dz. \tag{52}$$

Тогда применение формального описания, рассмотренного в предыдущем разделе, приводит к

$$\psi_m(\vec{r}) = 1 + \omega_m^{(r)}(\vec{r}) + i\omega_m^{(i)}(\vec{r}), \tag{53}$$

$$\omega_m^{(r)}(\vec{r}) = \int \tilde{\omega}_0(\vec{p})\cdot A(p)\sin\chi(p)\exp\left(-2\pi i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{M}\right)d^2p. \tag{54}$$

Для $\omega_m^{(i)}$ применяется то же самое уравнение, в котором заменен $\sin\chi$ на $\cos\chi$. С учетом того, что $\chi(p) = \chi(-p)$, $A(p) = A(-p)$, а $\omega_0(\vec{r})$ — действительная величина, из соображений симметрии следует, что $\omega_m^{(r)}$ и $\omega_m^{(i)}$ тоже действительные величины. Поэтому в линейном приближении «возмущающего» члена $\omega_0(\vec{r})$ получим интенсивность изображения

$$I_m(\vec{r}) \approx 1 + 2\omega_m^{(r)}(\vec{r}), \tag{55}$$

т. е. модулированная по фазе волновая функция $\psi_0(\vec{r})$ на образце [см. уравнение (51)], которая не дала бы никакого контраста в совершенном микроскопе ($|\psi_0(\vec{r})|^2 = 1$), преобразуется за счет волновой аберрации в амплитудно-модулированную волновую функцию $\psi_m(\vec{r})$ в плоскости изображения [см. уравнение (55)].

Для того, чтобы получить наибольшее сходство между наблюдаемой структурой $I_m(\vec{r})$ и неизвестной структурой $\psi_0(\vec{r})$, необходимо регулировать фокусировку и размер объективной диафрагмы таким образом, чтобы частичные волны максимально возможного интервала пространственных частот p проходили бы через систему изображения в соответствии с членом $\sin\chi(p)$ приемлемой величины, близкой к единице для $|\sin\chi(p)|$ и того же самого знака, что и $\sin\chi(p)$. Это достигается при соответствии δ так называемому *фокусу Шерцера* δ_0, связывающему δ с C_s и λ:

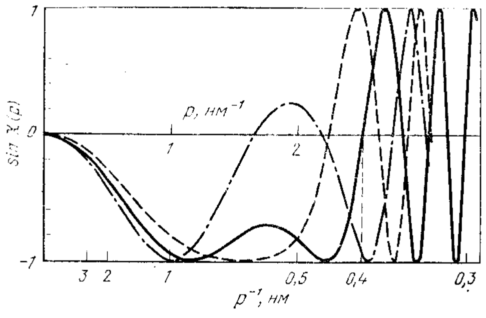


Рис. 27. Функция пропускания $\sin\chi(p)$ для $C_s = 3$ мм. Сплошная кривая $\delta = \delta_0$ = фокусу Шерцера, пунктирная — $\delta = 1{,}2\delta_0$

$$\delta_0 = -(^3/_2 C_s\lambda)^{1/2}. \quad (56)$$

На рис. 27 показана функция $\sin\chi(p)$ для трех значений δ при $C_s = 3$ мм и $\lambda = 3{,}7$ мм. Если $\delta = \delta_0$ (сплошная кривая), мы имеем широкую полосу пропускания с $\sin\chi(p)$, близким к 1, (небольшая впадина около $p = 1{,}8$ нм$^{-1}$ допустима) и с первым нулевым значением при $p = p_1 = 2{,}5$ нм$^{-1}$. Это значит, что все частичные амплитуды пространственных частот с $p < p_1$ пропускаются с одним и тем же знаком, т. е. они могут участвовать в корректном формировании изображения. Частичные амплитуды, связанные с пространственными частотами $p > p_1$, из-за члена $\sin\chi(p)$ меняют знак, что происходит все более быстро с увеличением p. Поэтому их вклад в окончательное изображение может быть скорее негативным, чем конструктивным (например, они могут размываться из-за конечной расходимости пучка). Поэтому размер объективной апертуры следует выбирать так, чтобы значением p_{max} [см. уравнение (48)] приблизительно совпадало с p_1, обрезая таким образом осциллирующую часть $\sin\chi(p)$. В этом случае достигается предельное разрешение $1/p_1$ (равное $\sim 0{,}4$ нм на рис. 27).

Если δ уменьшается на 20 % до $0{,}8\delta_0$ (штриховая кривая на рис. 27), то первое значение p_1, при котором $\sin\chi(p)$ обращается в нуль, уменьшается до $p_1 = 2{,}2$ нм$^{-1}$, что соответствует уменьшению предела разрешения до 0,45 нм. Если, однако, δ увеличивается на 20 % до $1{,}2\delta_0$ (штрих-пунктирная кривая), то небольшая впадина на графике $\sin\chi(p)$ около $p = 1{,}8$ нм$^{-1}$ становится такой глубокой, что пересекает ось абсцисс. Как следствие широкая полоса пропускания, изображенная сплошной кривой, полностью нарушается и разрешение резко ухудшается. Из этих параметров ясно, что полное использование разрешающей способности электронного микроскопа требует точного знания постоянной сферической аберрации C_s и точного контроля величины дефокусировки δ. Между тем было развито несколько методов с целью сделать частичные волны пространственных частот за пределами p_1 тоже полезными для интерпретации изображения. Здесь достаточно ограничиться лишь ключевым словом «реконструкция изображения» (см. например, [52]).

9.5. НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ, КАСАЮЩИХСЯ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Приближение объекта со слабым фазовым контрастом, первоначально развитое для изучения некристаллических образцов, применимо также для достаточно тонких кристаллических образцов. Спектр пространственных частот $\tilde{\varphi}(\vec{p})$ совершенного кристаллического слабофазного объекта состоит из дискретного набора брэгговских дифракционных пятен. Если такой образец тщательно

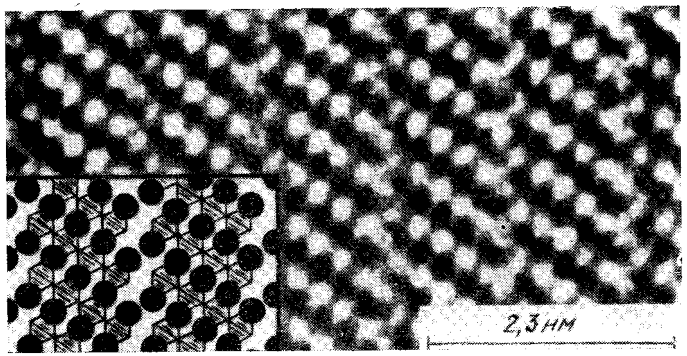


Рис. 28. Высокоразрешающее изображение $Ba_5Nb_4O_{15}$ (гексагональная элементарная ячейка, $a = 0{,}572$ нм, $c = 1{,}172$ нм). Проекция вдоль $\langle 10\bar{1}0\rangle$. Вставка [104] показывает структуру проекции (темные кружки — положения атомов Ba; заштрихованные ромбики — октаэдры NbO_6)

сориентировать так, чтобы падающий пучок был направлен вдоль оси зоны малого порядка, а параметр решетки достаточно велик по сравнению с параметрами решетки чистых металлов или сплавов, то через объективную апертуру может проходить большое количество дифракционных отражений. В рамках приближения объекта со слабым фазовым контрастом они образуют изображение многих деталей на атомном уровне (проекцию кристаллической структуры). Пример показан на рис. 28. В частности, некоторые

сложные варианты упаковки в сравнительно простых в других отношениях кристаллических структурах, которые с трудом или вообще не определяются рентгеновскими и нейтронографическими методами, можно легко анализировать с помощью высокоразрешающей ПЭМ. Что касается различных вариантов упаковки упорядоченных сплавов (антифазных структур), то мы отсылаем читателя за примерами к [119, 120]. Различные применения высокоразрешающей ПЭМ к исследованиям кристаллической структуры в минералогии и неорганической химии можно найти в работе [121].

Особенно благодатным для высокоразрешающей ПЭМ материалом является кремний, так как он обладает простой структурой и сравнительно большой постоянной решетки. При его исследовании получена детальная информация о конфигурациях расщепленных дислокаций на атомном уровне и о структуре дислокационных ядер (см. например, [17, 109]).

Особо интересным вопросом для физического металловедения является изображение локального изменения межплоскостных расстояний вследствие локального изменения химического состава, например, в процессе спинодального распада. В работе [106] изучен спинодальный распад сплава Ni_3Au и, действительно, как и ожидалось, обнаружена периодическая модуляция полос плоскостей решетки.

Однако последующие модельные расчеты ясно продемонстрировали, что пространственная модуляция полос, соответствующих плоскостям решетки, на изображении из-за аберрации $\chi(p)$ может значительно отличаться от пространственной модуляции межплоскостных расстояний решетки в образце [27]. Даже количество полос, приходящееся на период модуляции, может отличаться от соответствующего числа плоскостей решетки в образце.

В заключение следует подчеркнуть, что при существующем уровне развития все виды исследований с использованием ВРЭМ, в частности, касающиеся дефектов решетки, должны сопровождаться теоретической работой, т. е. соответствующими модельными расчетами. Это особенно необходимо при попытках выйти за пределы ограниченной области применимости приближения слабофазного объекта.

10. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Рассеяние электронов можно разделить на две группы: упругое и неупругое рассеяние. При упругом рассеянии направление скорости электрона $\vec{v}$ изменяется, но величина $|\vec{v}|$ остается постоянной и кинетическая энергия $E = 0{,}5\, m_e v^2$ (m_e — масса электрона) — неизменной.

В процессе неупругого рассеяния энергия передается атому и электронам мишени и кинетическая энергия пучка электронов уменьшается.

Неупругое рассеяние может происходить посредством: возбуждения плазмы; возбуждения электронов проводимости, приводящего к излучению вторичных (низкоэнергетичных) электронов; замедления электронного пучка кулоновским полем атома (*тормозное излучение*); возбуждения фононов; ионизации внутренних оболочек атомов. Сигналы, возникающие в последнем случае, можно использовать для аналитических исследований (рис. 29).

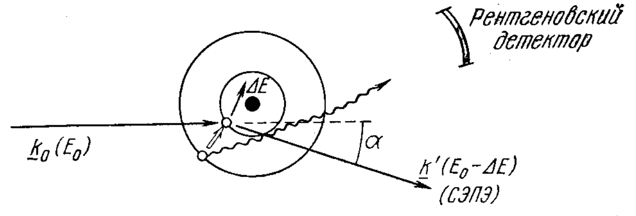


Рис. 29. Неупругое рассеяние входящих электронов на электронах внутренних оболочек (схема). Характеристическое рентгеновское излучение и электроны с потерями энергии, используемые для аналитических целей

При ионизации внутренних уровней электрон с достаточно большой энергией может взаимодействовать с атомом и выбивать с внутренней оболочки сильно связанный электрон, оставляя атом в ионизированном высокоэнергетичном состоянии. Энергия, передаваемая связанному электрону, должна быть по крайней мере равна энергии связи электрона на соответствующей оболочке атома. Последующий распад этого возбужденного состояния сопровождается эмиссией харак-

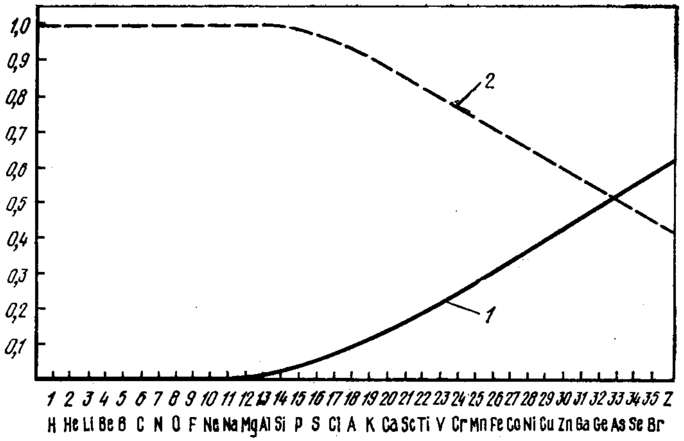


Рис. 30. Выход рентгеновских лучей (*1*) и Оже-электронов (*2*) при возбуждении *К*-оболочки для различных элементов

теристических рентгеновских лучей и Оже-электронов. Относительный выход рентгеновских лучей для различных элементов показан на рис. 30. Качественную и количественную информацию о присутствии различных элементов можно получить из данных о длине волны характеристических рентгеновских лучей и их интенсивности. Детальный анализ свойств характеристических рентгеновских лучей описан в работах [10, 46].

Методом *спектроскопии энергетических потерь электронов* (СЭПЭ)[1] неупругое рассеяние падающего пучка электронов изучается непосредственно. При спектральном анализе как функции потерь энергии измеряется интенсивность неупругого рассеяния пучка электронов. При характеристических энергетических потерях интенсивность неупруго рассеянных электронов увеличивается из-за ионизации внутренних уровней. Положение соответствующего края и увеличение интенсивности позволяют получить информацию о химическом составе. СЭПЭ наиболее пригодна для легких элементов (атомный номер $z < 12$), в то время как анализ характеристических рентгеновских лучей возможен для $z > 9$.

Сечения процессов неупругого рассеяния в зависимости от энергии было рассчитано для различных металлических мишеней [46]. Показано, что с увеличением энергии сечения уменьшаются. При анализе зависимости сечения от атомного номера получено, что неупругое рассеяние более интенсивно на атомах с малыми номерами, а упругое — на атомах с большими номерами.

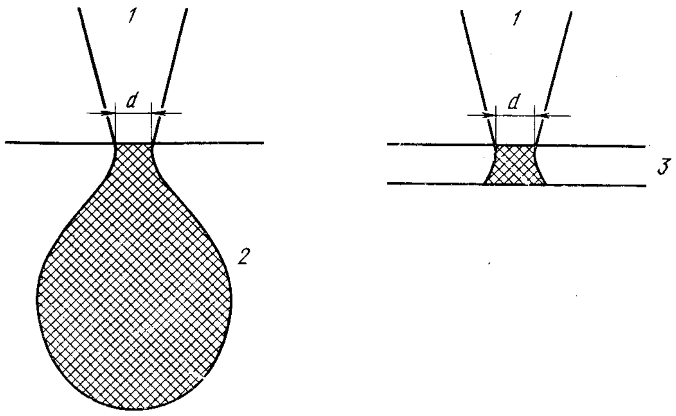


Рис. 31. Схематическое представление взаимодействия пучка высокоэнергетических электронов с массивным образцом и тонкой пленкой. В тонкой пленке в первом приближении эффектами поглощения и флуоресценции можно пренебречь:
1 — электронный зонд; *2* — массивный образец; *3* — тонкая пленка

Неупругое рассеяние происходит различными путями и характеризуется различными величинами энергии, передаваемой при этом телу, в зависимости от интенсивности взаимодействия. Сечения индивидуальных процессов для всех интересующих мишеней получить трудно. Во многих случаях расчеты полезно проводить, группируя вместе все неупругие процессы и получая при этом «непрерывный спектр энергетических потерь» [12].

Экспериментально показано, что значительная часть пучка электронов, падающего на мишень, отражается в том самом месте, в котором электроны попадают на твердое тело. Отраженные (обратнорассеянные) электроны дают чрезвычайно полезный сигнал, который может использоваться для формирования изображения в сканирующей электронной микроскопии и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Для корректной интерпретации изображения необходимо понимать зависимость свойств отраженных электронов от параметров пучка и характеристик образца (для детального ознакомления см. [89]).

Как установлено экспериментально и расчетами по методу Монте-Карло, область взаимодействия между высокоэнергетичным пучком электронов и твердым телом имеет форму груши (рис. 31). Ширина шейки груши определяется, главным

[1] EELS (СЭПЭ) — electron energy loss' spectroscopy *Прим. пер.*

образом, формой электронного пучка, а длина шейки зависит от энергии электронов и исследуемого материала. Диаметр груши может превышать несколько микрометров. Поэтому исследования с особо высоким пространственным разрешением можно осуществлять только на тонких пленках.

Эти исследования проводятся преимущественно в стандартном ПЭМ, имеющем блок РПЭМ, соответствующие детекторы рентгеновских лучей и спектрометры энергетических потерь.

10.2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК — АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

При рентгеновском микроанализе детектор располагается как можно ближе к образцу. Обычно детектором является спектрометр с дисперсией по энергиям (СДЭ), имеющий преимущества в скорости счета и легкости приспособления к системе. Для количе-

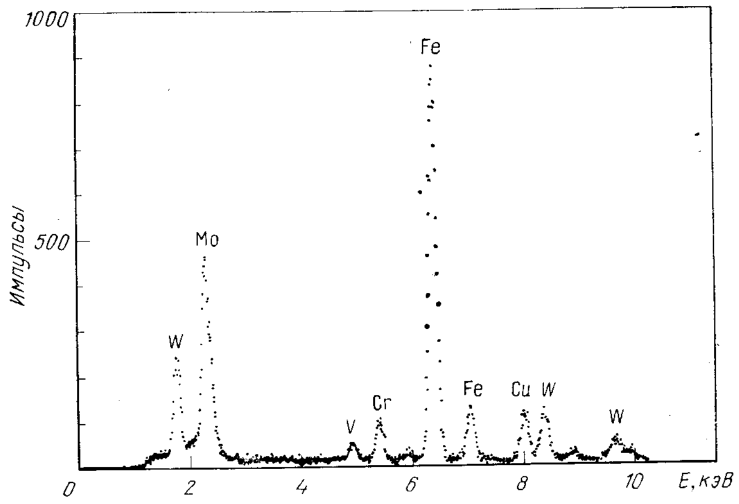


Рис. 32. Рентгеновский спектр малоуглеродистой стали, полученный с помощью РПЭМ. Пик Cu связан с медной сеточкой просвечивающего электронного микроскопа

ственных исследований обычно более предпочтительны кристаллические спектрометры (спектрометры с дисперсией по длинам волн), но их довольно трудно присоединить к просвечивающему электронному микроскопу. Пример рентгеновского спектра, полученного с помощью спектрометра с дисперсией по энергиям, показан на рис. 32.

10.2.1. Сечение ионизации внутренних оболочек

В литературе можно найти множество значений сечений ионизации внутренних оболочек атомов [94]. Количество рентгеновских фотонов, генерируемых в тонкой пленке толщиной Δx падающим электроном, можно получить из уравнения

$$n_x = \sigma\omega N_A (1/A) \rho \Delta x, \tag{57}$$

где σ — сечение ионизации; ω — выход флуоресценции (см. рис. 30); N_A — число Авогадро; A — атомная масса; ρ — плотность материала. Экспериментальные измерения выхода рентгеновских лучей (абсолютной эффективности) дают значения в интервале от $\sim 0{,}11 \cdot 10^{-4}$ для Mg до $\sim 0{,}933 \cdot 10^{-4}$ для Ni в количестве рентгеновских фотонов на электрон на единичный угол.

10.2.2. Тонкопленочное приближение

Если образец слишком тонкий для того, чтобы при ускоряющем напряжении микроскопа $\geqslant 100$ кВ проводить количественные электронно-микроскопические исследования, то активируемый объем представляет собой приблизительно цилиндр с диаметром, равным диаметру пучка (см. рис. 31), что позволяет достигать высокого локального разрешения. Реализация этого высокого локального разрешения затруднена обстоятельствами, обусловленными малой толщиной используемых образцов, так как активируемый объем, в котором возбуждаются рентгеновские лучи, мал по сравнению с массивным образцом. Кроме того, мала и скорость счета рентгеновских квантов, поэтому потенциальная точность при анализе тонких пленок ниже той, которая обычно достигается в сканирующей электронной микроскопии для массивных образцов.

Как показано в работе [24], в тонком образце поглощением рентгеновских лучей и флуоресценцией можно в первом приближении пренебречь. Поэтому отношение двух наблюдаемых интенсивностей рентгеновских излучений I_A/I_B можно связать с соответствующим отношением массовых долей c_A/c_B уравнением:

$$c_A/c_B = k_{AB} I_A/I_B, \tag{58}$$

где k_{AB} — постоянная при данном ускоряющем напряжении, которая не зависит от толщины образца и его состава. Для перевода отношения массовых долей в проценты по массе необходимо использовать соответствующую нормировку, например $\sum c_n = 1$. Для образца минералов, часто используемых в качестве эталонов, необходимо сделать какие-либо предположения о составе входящих в них оксидов, так как при измерении невозможно различить, например Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (кислород определить нельзя).

Для количественного анализа параметры k_{AB} в уравнении (58) необходимо определить экспериментально и сравнить их с теоретическими результатами. Существуют определенные разногласия по поводу надежности полученных различных величин k_{AB}, имеющихся в работе [40]. Кроме того, для надежного количественного анализа следует учитывать флуоресценцию и эффекты поглощения рентгеновских лучей в образце.

10.2.3. Размытие пучка в образце

Размытие пучка электронов в тонких пленках является объектом активного экспериментального и теоретического исследования [40, 85].

В работе [45] предложен простой подход к этой проблеме, в котором располагается, что единичный акт упругого рассеяния происходит в центре фольги, и источник рентгеновского излучения определяется как объем, через который проходит 90 % траекторий электронов. Эксперимент показал неожиданно хорошее соответствие с этой простой теорией. Размытие пучка ограничивает пространственное разрешение аналитической ПЭМ (табл. 1).

Таблица 1. Пространственное разрешение рентгеновского микроанализа при 120 кВ для электронного зонда размером d, равным 0 и 5 нм [85]

Толщина фольги, нм	d, нм	Пространственное разрешение			
		C	Al	Cu	Au
40	0	—	1	4	10
	5	22	22	22	23
100	0	4	6	17	38
	5	22	22	26	42
200	0	11	18	47	107
	5	24	27	50	108
400	0	30	50	132	302
	5	35	53	134	302

10.2.4. Ошибки измерения интенсивности рентгеновского излучения и связанные с ними ограничения метода

Обычно предполагается, что статистика рентгеновских импульсов описывается гауссовым распределением и при уровне достоверности 2σ относительная ошибка в числе импульсов I равна $2\sqrt{I}$. Используя уравнение (58) и зная постоянную k_{AB}, отношение двух результатов счета можно перевести в отношение массовых долей соответствующих элементов. Следовательно, для того, чтобы получить относительную ошибку в определении массовых долей c_A/c_B, нужно суммировать относительные ошибки I_A, I_B и k_{AB}. Если было получено $\sim 10\,000$ импульсов для I_A и I_B, и k_{AB} известна с точностью ± 2 %, то полная относительная ошибка составит 6 %. К сожалению, количество импульсов рентгеновских лучей от тонких образцов часто очень мало, и тогда приходится анализировать всего несколько сотен импульсов для одного элемента. Если, например, для I_A получено только 900 импульсов, а для I_B — по-прежнему 10 000, то относительная ошибка в определении c_A/c_B составит ± 10 %. Статистическая

ошибка в аналитической электронной микроскопии (АЭМ) часто не учитывается. Поэтому во многих случаях материаловедческая интерпретация результатов АЭМ основывается на слабом или некорректном фундаменте.

Для того, чтобы внести поправки на поглощение, флуоресценцию и размытие пучка, необходимо знать толщину образца. Для ее определения можно использовать параллаксы пятен загрязнений, образующихся во время анализа на верхней и нижней поверхностях. Однако наиболее точным методом представляется метод дифракции при сходящемся пучке, как описано в [1, 73]. Таким способом можно определить толщину образца с точностью ± 2 %.

Сейчас многим исследователям ясно, что полученные при измерениях рентгеновские спектры могут содержать рентгеновские лучи, которые возникают не в той области, которая соответствует сфокусированному электронному пучку. Это дополнительное рентгеновское излучение называется «косвенным» или «паразитным». Большое внимание этой проблеме уделено в [44]. Паразитного излучения можно избежать за счет тщательно подобранного расположения образца в аналитическом электронном микроскопе. Об отсутствии паразитного излучения можно судить, замеряя излучение от дырки.

10.2.5. Примеры

Примерно с 1979 г. появились надежные результаты, полученные АЭМ. Определено перераспределение различных легирующих добавок при аустенитно-перлитном превращении в эвтектоидных сталях [20]. Были получены данные о составе различных выделений в сталях и первые результаты по сегрегации примесей на границах зерен и межфазных поверхностях. Многие полученные результаты опубликованы в трудах последних семинаров и конференций по АЭМ [40, 61, 85].

10.3. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК — СПЕКТРОСКОПИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ

Просвечивающий микроскоп, снабженный электронным спектрометром, можно использовать для формирования изображений в фильтрованных по энергиям электронах [77] или для спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) [67]. Последнюю можно применять для измерений внутриуровневых потерь с целью количественного микроанализа легких элементов. Эти исследования особенно важны при определении легких элементов.

В настоящее время используются два инструментальных принципа. Они основаны на применении, во-первых, магнитного анализатора, установленного ниже фотокамеры обычного ПЭМ или ПЭМ с растровой приставкой [79], и, во-вторых, анализатора,

расположенного между объективной и промежуточной линзами в обычном ПЭМ [131]. На рис. 33 и 34 схематически показаны энергетические спектры электронов с энергией 100 кВ после прохождения через образцы толщиной $\sim$25 нм. Упруго или квазиупруго (фононами) рассеянные электроны образуют пик нулевых потерь, ширина которого определяется параметрами инструментального разрешения по энергии.

Малые потери энергии ($\lesssim$100 эВ) связаны с возбуждением поверхностных и объемных плазмонов [66]. Более высокие потери энергии обусловлены неупругим рассеянием на электронах внешних оболочек атомов (т. е. валентных электронах). Интенсивность неупруго рассеянных электронов быстро падает приблизительно как AE^{-r}, где A — постоянная, а r может изменяться от 2 до 6. При потерях энергии, равных энергии ионизации E_k внутренней оболочки атома k (где $k = K, L, M$), интенсивность потерь довольно резко увеличивается, а затем плавно снижается. Если из области непосредственно перед порогом ионизации определить A и r, то можно выделить фон, связанный с рассеянием на внешних оболочках (с помощью ЭВМ или вручную, используя график log—log). Площадь над фоном I_k (α, Δ) измеряется до величины энергетических потерь $E_k + \Delta$ (см. рис. 33). Отнесенное к единице площади число атомов соответствующего элемента тогда определяется из уравнения

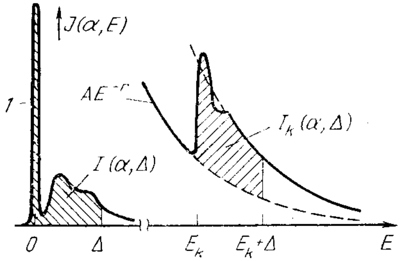


Рис. 33. Схема спектра энергетических потерь электронов для сигнала интенсивности I (E) в зависимости от энергии потерь E. Заштрихованная область, близкая к энергии E_k, пропорциональна количеству атомов в образце (1 — пик нулевых потерь)

$$N = [I_k(\alpha, \Delta)/I_1(\alpha, \Delta)]/\sigma_k(\alpha, \Delta), \qquad (59)$$

где σ_k (α, Δ) — парциальное сечение ионизации k оболочки в пределах энергетического интервала Δ и для углов рассеяния до α [67]. Угол α определяется входным углом спектрометра. Для количественного анализа величину σ_k (α, Δ) можно определить экспериментально или расчетным путем [36, 67].

В отличие от рентгеновского или Оже-микроанализа спектроскопия энергетических потерь обеспечивает удобный безэталонный метод для определения абсолютного числа N атомов легких элементов. Кроме того, отношение двух (или более) элементов можно найти из соответствующих порогов ионизации, выбирая одинаковый интервал суммирования Δ для обоих элементов. В этом случае I_1 (α, Δ) в уравнении (59) сокращается, так что отпадает необходимость измерения в области низкоэнергетических потерь.

При увеличении толщины образца вклад многократного рассеяния в фон за порогом рассеяния на внутренних оболочках приводит к тому, что фон с толщиной растет быстрее, чем соответствующий сигнал. Поэтому отношение сигнал/фон падает, что снижает точность определения порога и, следовательно, аппроксимацию и вычитание фона. Таким образом, для того, чтобы можно

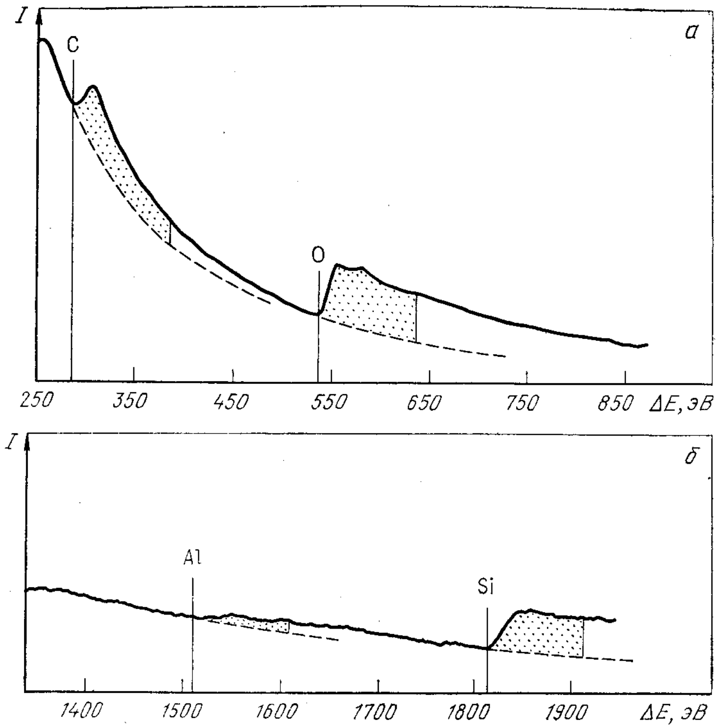


Рис. 34. Спектр энергетических потерь электронов в аморфной области керамики из нитрида кремния толщиной 25 мкм. Пороги на спектре образуются при характеристических потерях энергии. По заштрихованным областям можно определить концентрацию различных элементов [13]:

а — энергетические потери 250—850 эВ; *б* — энергетические потери 1350—1950 эВ

было лучше пользоваться отношением сигнал/шум, образец в анализируемой области должен быть как можно тоньше.

Однако с уменьшением толщины образца уменьшается рассеяние как на валентных электронах, так и на электронах внутренних оболочек, и относительный уровень шума в сигнале и в фоне увеличивается. Следовательно, отношение сигнал/шум (из-за конечного числа электронов, регистрируемых в пределах выбранного для анализа энергетического окна) сначала с толщиной увеличивается, а затем проходит через максимум при толщине образца порядка Λ — общего среднего свободного пути для неупругого рассеяния. В последнем утверждении не учитываются, однако, практические проблемы выделения сигнала из фона (аппроксимация фона и его вычитание), которые обычно становятся более трудными с увеличением толщины образца и ухудшением отношения сигнал/фон. Экспериментально показано, что оптимальная толщина образца близка к $\Lambda_i/2$ и составляет 60 нм для энергии электронов 100 кэВ [30, 31], 50—100 нм для 200 кэВ и 100—200 нм для 1000 кэВ [66].

Важным фактором в оценке микроаналитической техники является ее чувствительность. Для спектроскопии энергетических потерь электронов и спектроскопии с дисперсией по энергиям (СДЭ) ограничивающим условием должно быть статистическое требование минимального допустимого отношения сигнал—шум между порогом и фоном. Из-за доминирующей роли фона в спектре чувствительность будет сильно зависеть от таких параметров, как ток пучка, время регистрации и входной угол. Следовательно, для того, чтобы получить реальные результаты, необходимы детальные расчеты. В работе [68] рассчитана чувствительность для различных атомов, распределенных в углеродной матрице при разных экспериментальных условиях, характерных для РПЭМ.

Хотя абсолютные пределы определения очень хорошие, обычно 10^{-9}, это соответствует, однако, в большинстве случаев массовой или атомной доле в интервале от 0,5 до 5 %. Поэтому СЭПЭ наиболее полезна для изучения выделений, явлений сегрегации и других подобных ситуаций, в которых локальная массовая доля высока или может быть сделана такой выбором диаметра зонда. Можно также заметить, что большинство потенциальных преимуществ СЭПЭ в чувствительности пропадает, когда используется обычный последовательный способ регистрации спектра, так как время анализа составляет при этом лишь несколько сотен микросекунд на канал по сравнению со 100 с или больше для СДЭ. Однако применение с недавнего времени рядов параллельных детекторов, когда получают данные одновременно для многих каналов, практически ликвидирует это несоответствие и дает существенный выигрыш в чувствительности.

10.3.1. Примеры

СЭПЭ применяется, главным образом, к керамическим образцам, так как является единственной методикой, пригодной для определения распределения легких элементов. При этом могут обнаруживаться зернограничные фазы и анализироваться их химический состав [40, 98]. Ионная имплантация иногда применяется для введения в полупроводники легких элементов в качестве активной примеси. Если локальная концентрация примеси превышает ~0,1 %, то для ее измерения можно использовать

СЭПЭ [68]. В некоторых металлических образцах легкие элементы находятся в выделениях нитридов или карбидов, такие материалы тоже можно исследовать с помощью методики СЭПЭ [68, 96].

ПРИЛОЖЕНИЕ. ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ

П1. ВВЕДЕНИЕ

В материаловедении ключевую роль в изучении структуры тел играют эксперименты по рассеянию или дифракции различных излучений с длинами волн λ, сравнимыми или меньшими межатомного расстояния [1]. Это особенно справедливо для твердых тел с более или менее совершенной кристаллической структурой. В таких экспериментах используются либо *рентгеновское излучение* от обычных источников или в более позднее время синхротронное излучение электронных или позитронных накопительных колец, либо волны де Бройля тепловых *нейтронов*, генерируемых ядерным реактором или расщепляющими источниками, либо волны де Бройля высок энергетических *электронов*, как в случае просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Одной из основных теорий, описывающих взаимодействие упомянутых излучений с материей, является так называемая *кинематическая теория дифракции*, которая может быть выведена как первое борново приближение для рентгеновских лучей из уравнений Максвелла, а для нейтронных и электронных волн — из уравнения Шредингера. Кинематическая теория дифракции применима при следующ х условиях.

1. Рассеяние на индивидуальных атомах упругое, т. е. длина рассеянной волны та же самая, что и падающей.

2. Рассеяние на атомах происходит *когерентно*, т. е. соотношение фаз между рассеянной и падающей волной для данного сорта атомов всегда одно и то же.

3. Рассеяние на индивидуальных атомах *настолько слабое*, что вторичным рассеянием уже рассеянной волны на других атомах можно пренебречь.

4. *Полная дифракция* на ансамбле атомов остается такой *слабой*, что интенсивность падающей волны практически не меняется, т. е. все атомы ансамбля (образца) обл чаются с одинаковой интенсивностью.

При этих предположениях довольно сложная кинематическая теория дифракции была развита и применена (используя рентгеновское излучение и нейтронные волны) для решения различных проблем кристаллографии и материаловедения (см. гл. 4). Однако оказывается, что эта теория имеет лишь ограниченное применение в случае ПЭМ исследований кристаллических материалов (см. гл. 3): значительно нарушается выполнение условий 3 и 4. Поэтому для использования в ПЭМ теория должна быть расширена до так называемой *динамической теории дифракции*. Тем не менее для понимания ПЭМ кристаллических материалов необходим и ряд элементов кинематической теории дифракции, которую следует рассматривать как введение в более подробное описание в главах 3 и 4.

Амплитуды рентгеновских лучей являются векторами, потому что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами, тогда как амплитуды нейтронов и электронов — скаляры. Это приводит к некоторым существенным различиям в формулировке кинематической теории дифракции для этих двух типов излучений. Для простоты мы рассматриваем здесь волны только со скалярной амплитудой.

---

[1] В дальнейшем под термином рассеяние мы понимаем взаимодействие с излучением *индивидуальных* рассеивающих центров, например, отдельных атомов. Однако, мы говорим о дифракции, если рассматривается когерентная суперпозиция волн, рассеянных *более* чем одним рассеивающим центром.

П2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Падающая плоская волна задается следующим образом:

$$A(\vec{r},\ t) = A_0 \exp [2\pi i (\vec{k}_0\vec{r} - \nu t)], \qquad (\text{П. } 1)$$

где $\vec{r}$ — пространственный вектор; t — временная координата; $\vec{k}_0$ — волновой вектор с $|\vec{k}_0| = k = 1/\lambda$; λ — длина волны; ν — частота; A и A_0 — скалярные члены; $|A_0|^2$ — интенсивность на единицу площади, перпендикулярной $\vec{k}_0$. Из

$$\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \nu t = \text{const} \qquad (\text{П. } 2)$$

получаем *фазовую скорость* v в направлении $\vec{k}_0$:

$$v = \nu/k = \nu\lambda. \qquad (\text{П.}3)$$

Так как мы рассматриваем только упругое рассеяние, где при акте рассеяния волновое число k и частота ν остаются неизменными, то можно опустить зависящую от времени часть A. Таким образом, в дальнейшем мы начинаем с выражения

$$A(\vec{r}) = A_0 \exp (2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \qquad (\text{П. } 4)$$

для первичной волны, падающей на ряд из N атомов. Предположим на время, что эти атомы являются точечными. Они характеризуются атомной амплитудой рассеяния f_n и располагаются в положениях $\vec{r}_n$ около начала $\vec{r} = 0$; $n = 1 \ldots N$. Во всех этих атомах первичная волна вызывает испускание сферических волн, когерентных пе вичной волне. Поэтому сумму рассеянных волн $A_s(\vec{r})$ можно представить как

$$A_s(\vec{r}) = -\sum iA(\vec{r}_n)\cdot f_n \frac{\exp [2\pi i k |\vec{r} - \vec{r}_n|}{|\vec{r} - \vec{r}_n|}. \qquad (\text{П. } 5)$$

Член $A(\vec{r}_n)$ представляет собой амплитуду и фазу падающей волны в местах расположения атомов, а член, расположенный за f_n — сферическую волну с фазой π, распространяющуюся из мест расположения атомов. Сферическая волна имеет размерность обратной длины. Поэтому, так как A_s и A должны иметь одинаковую размерность, амплитуда атомного рассеяния f_a должна иметь размерность длины. По этой причине в дифракции нейтронов f_n называется «длиной рассеяния» b_n.

Детектор, регистрирующий результирующую интенсивность рассеянных или дифрагированных волн, может располагаться в положении $\vec{r} = \vec{R}$ настолько далеко от N атомов, что для знаменателя уравнения (П.5) применимо приближение

$$|\vec{R} - \vec{r}| \approx |\vec{R}| = R. \qquad (\text{П. } 6)$$

Это условие дифракции *Фраунгофера*. Далее мы полагаем, что вблизи детектора все фронты сферических волн могут аппроксимироваться плоскими волнами с общим волновым вектором k_s, параллельным R. Таким образом, вблизи детектора мы имеем

$$\vec{k}_s \cdot (\vec{R} - \vec{r}_n) = k|\vec{R} - \vec{r}|\cos\gamma, \quad |\vec{k}_s| = k, \qquad (\text{П. } 7)$$

где γ — угол между $\vec{k}_s$ и $\vec{R}-\vec{r}_n$. Так как $\gamma \to 0$ при $R\to\infty$, мы полагаем $\cos\gamma = 1$. Тогда уравнение (П.4) можно переписать с учетом уравнений (П.6) и (П.7) в виде

$$A_s(R) = A_0(1/R)F(\vec{k})\exp(2\pi i \vec{k}_s\cdot R); \quad \text{(П. 8)}$$

$$\vec{k} = \vec{k}_s - \vec{k}_0, \quad |\vec{k}| = 2k_0\sin\theta; \quad \text{(П. 9)}$$

$$F(\vec{k}) = \sum f_n \exp(2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r}_n). \quad \text{(П. 10а)}$$

Здесь $\vec{k}$ называется *дифракционным вектором* (в дифракции нейтронов $\vec{k}$ часто используется для обозначения $4\pi k\sin\theta$); θ — половинный угол между $\vec{k}_0$ и $\vec{k}_s$; $F(\vec{k})$ можно назвать *дифракционной амплитудой* (или *структурным фактором*) ансамбля рассеивающих атомов. Отметим, что информация об этом ансамбле $(\vec{r}_n, f_n)$ содержится только в $F(\vec{k})$ и что F зависит только от $\vec{k}$ и не зависит явно от модулей и направлений $\vec{k}_0$ и $\vec{k}_s$. Уравнение (П.10а) легко можно распространить на случай непрерывного распределения атомных амплитуд рассеяния. Если $\rho_f(r)$ обозначает амплитуду рассеяния единицы объема в точке r, то уравнение (П.10а) принимает вид

$$F(\vec{k}) = \int \rho_f(r)\exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r})\,d^3\vec{r}. \quad \text{(П. 10б)}$$

Детектор может принимать интенсивность дифрагированного излучения I_s через окно площадью Q с $Q/R^2 \ll 1$. Тогда

$$I_s(\vec{k}) = |A_s(\vec{R})|^2 Q = |A_0|^2 F(\vec{k})|^2 (Q/R^2), \quad \text{(П. 11)}$$

где $Q/R^2 = \Delta\Omega$ — интервал телесного угла, в котором на детектор попадает излучение от рассеивающих атомов. Таким образом, величина $|F(\vec{k})^2|$, которая имеет размерность площади, будет называться *дифференциальным сечением дифракции* от ансамбля, т. е. сечением на единицу телесного угла $d\sigma/d\Omega$, которое является функцией только $\vec{k}$. Поэтому величина $|F(\vec{k})|^2$ имеет достаточно общее значение и, в частности, свободно от инструментальных параметров эксперимента, таких как используемые значения A_0, R и Q. Поэтому в дальнейшем мы сконцентрируем внимание на более детальном рассмотрении $F(\vec{k})$ или $|F(\vec{k})|^2$.

П3. РЕАЛЬНОЕ И ОБРАТНОЕ ПРОСТРАНСТВО, ОПИСАНИЕ СТРУКТУР СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Предположим теперь, что атомы распределены периодически, т. е. образуют совершенную кристаллическую решетку. Элементарная ячейка решетки задается тремя некомпланарными базисными векторами $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ (или $\vec{a}_j$, где $j = 1, 2, 3$). Для простоты мы предполагаем здесь, что кристалл имеет форму параллелепипеда, т. е. в направлении $\vec{a}_j$ элементарные ячейки повторяются N_j раз, так что решетка состоит из $N_1N_2N_3$ элементарных ячеек. Элементарная ячейка содержит M атомов, имеющих амплитуды атомного рассеяния f_m; $m = 1, \ldots, M$. Тогда положения атомов решетки будут

$$\vec{r}_{nm} = \vec{r}_n + \vec{r}_m, \quad \text{(П. 12)}$$

где $\vec{r}$ — положение элементарной ячейки:

$$\vec{r}_n = \sum_j n_j\vec{a}_j, \quad 1 \leqslant n_j \leqslant N_j; \quad \text{(П. 13)}$$

$\vec{r}_m$ — положение m-ного атома внутри элементарной ячейки. Выразим $\vec{r}_m$ в безразмерных координатах ξ_j, связанных с $\vec{a}_j$ следующим образом:

$$\vec{r}_m = \sum_j \xi_j^m \vec{a}_j, \quad 1 \leqslant m \leqslant M. \quad \text{(П. 14)}$$

Кроме базисных векторов $\vec{a}_j$, введем так называемые *обратные базисные векторы* $\vec{b}_j$, которые образуют *обратную решетку*:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{V_c}; \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{V_c}; \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{V_c}, \quad \text{(П. 15)}$$

где V_c — объем элементарной ячейки. Векторы $\vec{b}_j$ и $\vec{a}_j$ связаны уравнением

$$\vec{a}_j\vec{b}_{j'} = \delta_{jj'}, \quad \text{(П. 16)}$$

где $\delta_{jj'} = 1$ при $j = j'$, $\delta_{jj'} = 0$ при $j \neq j'$.

Отметим, что $\vec{b}_j$ имеет размерность обратной длины, как волновые вектора $\vec{k}_0$, $\vec{k}_s$ и вектор рассеяния $\vec{k}$. Таким образом, $\vec{k}$ можно представить в виде линейной комбинации $\vec{b}_j$

$$\vec{k} = \sum_j h_j\vec{b}_j, \quad \text{(П. 17)}$$

где h_j — безразмерные числа. В $\vec{k}$-пространстве или обратном пространстве узлы обратной решетки с h_j, равным целому числу, играют особую роль. Обозначим их $\vec{g}$ или, если необходимо, $\vec{g}_{hkl}$, где

$$\vec{g} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3; \quad h,\ k,\ l \text{ — целые числа.} \quad \text{(П. 18)}$$

Целые числа h, k, l — хорошо известные *индексы Миллера* данного семейства плоскостей решетки. Из обычного учебника кристаллографии известно, что $\vec{g}_{hkl}$ перпендикулярен плоскостям решетки (hkl) и что

$$|\vec{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}, \quad \text{(П. 19)}$$

где d_{hkl} — расстояние между плоскостями решетки (hkl).

В дальнейшем в зависимости от контекста будем обозначать узлы обратной решетки $\vec{g}_{hkl}$ или $\vec{g}$ или просто (hkl). Если h, k, l относятся ко всему ансамблю кристаллографически эквивалентных векторов обратной решетки, мы используем обозначение $\{hkl\}$. Если имеется ввиду какой-то один из них, то пишем (hkl). Например, в кристалле кубической симметрии $\{100\}$ содержится шесть $\vec{g}$-векторов, а именно $\pm(100)$, $\pm(010)$, $\pm(001)$. Точно так же в сокращенной форме будем обозначать векторы в обычном пространстве $\vec{r} = [uvw]$, подразумевая

$$\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3. \quad \text{(П. 20)}$$

Если имеется в виду совокупность всех кристаллографически эквивалентных векторов $\vec{r}$, пишем $\vec{r} = \langle uvw\rangle$. Например, в кубическом кристалле символ $\langle 100\rangle$ обозначает все векторы типа $\pm[100]$, $\pm[010]$ и $\pm[001]$. Совокупность различных плоскостей решетки (hkl), имеющих в обычном пространстве общее направ-

ление, например $\vec{r}_z$, называется зоной, а $\vec{r}_z$ — осью зоны. Соответствующие векторы $\vec{g}_{hkl}$ образуют плоскость обратной решетки с $\vec{g}_{hkl} \cdot \vec{r}_z = 0$. Например, в кубическом кристалле $\vec{r}_z = [100]$ является осью зоны для всех плоскостей решетки типа (okl). Заметим, что для кристаллов кубической симметрии вектор $\vec{r} = [uvw]$ в реальном пространстве параллелен вектору обратной решетки $\vec{g} = (hkl)$ с $u = h$, $v = k$, $w = l$. Для кристаллов более низких симметрий это, в общем случае, не верно. Для кристалла, например, тетрагональной симметрии ($|\vec{a}_3| = c \neq |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$) вектор в обычном пространстве $\vec{r} = [101]$ не параллелен вектору обратного пространства $\vec{g} = (101)$. Следовательно, при обозначении кристаллографических элементов кристаллов более низких по сравнению с кубической симметрией необходимо различать векторы $\vec{r}$ в обычном пространстве и нормали к плоскостям решетки $\vec{g}$ в обратном пространстве.

П4. КИНЕМАТИЧЕСКАЯ АМПЛИТУДА ДИФРАКЦИИ $F(\vec{k})$ СОВЕРШЕННОГО КРИСТАЛЛА

Исходя из координат атомов кристалла, задаваемых уравнениями (П.12)—(П.14), можно переписать уравнение (П.10а) как

$$F(\vec{k}) = F_L(\vec{k}) \cdot F_s(\vec{k}), \tag{П. 21}$$

где

$$F_L(\vec{k}) = \sum_n \exp(-\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_n) \tag{П. 22}$$

с суммированием по всем n_1, n_2, n_3, т. е. по всем элементарным ячейкам:

$$E_s(\vec{k}) = \sum f_m \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_m). \tag{П. 23}$$

Индекс L означает «решеточные ампл туды». Следовательно, F_L отражает внешнюю форму кристалла и не зависит от деталей структуры элементарной ячейки. Индекс s означает «структурную амплитуду», которая отражает структуру элементарной ячейки. Оба члена должны рассматриваться отдельно. Сначала выведем F_L. Для простоты мы предположим, что ячейка является ортогональной, где $\vec{a}_j$ параллелен $\vec{b}_j$ и $|\vec{b}_j| = 1/|\vec{a}_j|$. Это ограничение не является необходимым, но облегчает интерпретацию конечного результата. Рассмотрим окружение какого-либо дифракционного вектора $\vec{g}$ и запишем

$$\vec{k} = \vec{g} + \vec{s}, \quad \vec{s} = \sum_j \vec{s}\vec{b}_j/|\vec{b}_j| = \sum \vec{s}_j\vec{a}_j\vec{b}_j. \tag{П. 24}$$

Тогда, учитывая (П.13) и (П.18), получим

$$\vec{k} \cdot \vec{r}_n = [n_1 h + n_2 k + n_3 l] + \sum_j n_j s_j a_j. \tag{П. 25}$$

Член в квадратных скобках — целое число и в экспоненте уравнения (П.22) его можно опустить. Таким образом,

$$F_L(\vec{k}) = F_L(\vec{s}) = \sum_{n_j=1}^{N_j} \exp\left(-2\pi i \sum_j n_j s_j a_j\right). \tag{П. 26}$$

Для $s_j a_j \ll 1$ аргумент экспоненты плавно изменяется с изменением n_j. Поэтому суммирование можно заменить интегрированием

$$F_L(\vec{s}) = \frac{1}{V_c} \int_{x_j=0}^{L_j} \exp(-2\pi i \sum s_j x_j)\, dx_1\, dx_2\, dx_3 = \tag{П. 27}$$

$$= \frac{\sin \pi s_1 L_1}{\pi s_1 a_1} \frac{\sin \pi s_2 L_2}{\pi s_2 a_2} \frac{\sin \pi s_3 L_3}{\pi s_3 a_3}, \tag{П. 28}$$

где $L_j = N_j a_j$ — обозначение длины кристалла в направлении a_j; $V_c = a_1 a_2 a_3$. В уравнении (П.28) фазовый фактор опущен, так как из экспериментов можно получить только $|F_L|^2$. Если рассмотреть квадрат одного из трех факторов F_L, то можно установить «структуру» решеточного фактора $|F_L|^2$ в обратном пространстве:

$$I_1(s_1) = \sin^2 \pi s_1 L_1/(\pi^2 s_1^2 a_1^2). \tag{П. 29}$$

При этом могут быть выявлены следующие свойства I_1: $I_1(s_1)$ имеет резкий пик при $s_1 = 0$, где I_1 достигает величины N_1^2; на «хвостах» I_1 осциллирует и уменьшается пропорционально s_1^{-2}; первый нуль на обеих сторонах появляется при $|s_1| = 1/L_1 = 1/N_1 a_1$. Следовательно, полуширина I_1 составляет около $1/N_1 a_1$. Таким образом, можно предположить, что

$$I_1(s_1)\, ds_1 = N_1/a_1 \tag{П.30}$$

в этом случае справедливо. Если уравнение (П.26) просуммировать точно, то можно показать, что член $\pi s_j a_j$ в знаменателе уравнения (П.28) следует заменить на $\sin \pi s_j a_j$. Эта небольшая погрешность в уравнении (П.28) не имеет, однако, какого-либо практического значения.

Зная структуру $I_1(s_1)$, легко понять трехмерную структуру $|F_L|^2$:

$$|F_L|^2 = I_1(s_1) \cdot I_2(s_2) \cdot I_3(s_3). \tag{П.31}$$

Вокруг каждого узла обратной решетки g интенсивность $|F_L|^2$ резко возрастает, причем форма этого пика обратна форме кристалла: в направлении, в котором кристалл тонкий (L_j мало), пик $|F_L|^2$ широкий, а в направлении, в котором кристалл большой (L_j велико), пик $|F_L|^2$ узкий. Например, кристалл в форме пластины дает стержнеподобную структуру пиков $|F_L|^2$ и наоборот.

Теперь рассмотрим член $F_s(\vec{k})$ уравнения (П.23). Вспомним, что для N_1, N_2, $N_3 \gg 1$ решеточный фактор $|F_L|^2$ существенно не равен нулю только для $\vec{k}$, близких к $\vec{g}$, или для $(h_1 h_2 h_3)$, близких к (hkl). Далее из уравнений (П.14) и (П.23) получаем, что F_s по сравнению с F_L плавная функция $\vec{k}$ [или $(h_1 h_2 h_3)$]. Поэтому при рассмотрении $\vec{k}$, близких к $\vec{g}$, можно аппроксимировать F_s следующим образом:

$$F_s(h_1 h_2 h_3) \approx F_s(hkl) = \sum_{m=1}^{M} f_m \exp\left[-2\pi i \left(h\xi_1^m + k\xi_2^m + l\xi_3^m\right)\right]. \tag{П. 32}$$

Рассмотрим $F_s(hkl)$ для некоторых простых кубических решеток.

1. Гранецентрированная кубическая решетка (г. ц. к.), четыре эквивалентных атома в элементарной ячейке расположены при $\vec{r}$, равных $[000]$, $^1/_2$ $[011]$, $^1/_2$ $[101]$ и $^1/_2$ $[110]$. Таким образом,

$$F_s(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(k + l)] + \exp[-i\pi(h + l)] + \exp[-i\pi(h + k)]\},$$

т. е. $F_s(hkl) = 0$ при h, k, l одинаковой четности (все четные или нечетные), $F_s(hkl) = 0$ при h, k, l разной четности.

2. Объемноцентрированная кубическая решетка, два эквивалентных атома при $\vec{r}$, равных [000] и $^1/_2$ [111]. Тогда $F_s(hkl) = 2f$ при $h + k + l =$ четному числу, $F_s(hkl) = 0$ при $h + k + l =$ нечетному числу. Для этих двух типов решеток Бравэ F_s имеет либо полную величину (равную произведению f на число атомов в элементарной ячейке) либо обращается в нуль.

3. Упорядоченная решетка типа $L1_2$. Например, Cu_3Au, один атом сорта A находится в положении $\vec{r} =$ [000], три атома сорта B находятся в положениях $\vec{r}$, равных $^1/_2$ [011], $^1/_2$ [101] и $^1/_2$ [110]. Это дает $F_s(hkl) = f_A + 3f_B$ для h, k, l одинаковой четности, $F_s(hkl) = f_A - f_B$ для h, k, l — разной четности.

Плоскости решетки первой группы называются *базисными* плоскостями решетки, а второй группы — *сверхструктурными* плоскостями. Величины F_s для последних, в общем случае, много меньше, чем первых.

П5. СФЕРА ЭВАЛЬДА И ЗАКОН БРЭГГОВ

Для того, чтобы решить, образует ли кристалл дифрагированный пучок для данного направления и длины волны падающего излучения, введем в обратной решетке так называемую *сферу Эвальда*. На рис. 35 представлена ее двумерная схема. Схематически изображена обратная решетка, волновой вектор $\vec{k}_0$ первичного пучка расположен таким образом, что он заканчивается в начале обратной решетки. Сфера Эвальда строится с центром в начале $\vec{k}_0$ (точка C) и с радиусом $|\vec{k}_0| = k$. Все векторы, начинающиеся в C и оканчивающиеся на сфере Эвальда, представляют собой возможные волновые векторы $\vec{k}_s$ дифрагированных волн с интенсивностью $|F(\vec{k})|^2$ и с $\vec{k} = \vec{k}_s - \vec{k}_0$. Если сфера Эвальда пересекает узел обратной решетки $\vec{g}$, в котором $|F(\vec{k})|^2$ достигает больших величин, то в направлении волнового вектора $\vec{k}_s$, называемого $\vec{k}_g$ и направленного от C к $\vec{g}$, будет наблюдаться бóльшая интенсивность дифракции. Обозначим угол между $\vec{k}_0$ и $\vec{k}_s$ как $2\theta_{hkl}$. Тогда имеем

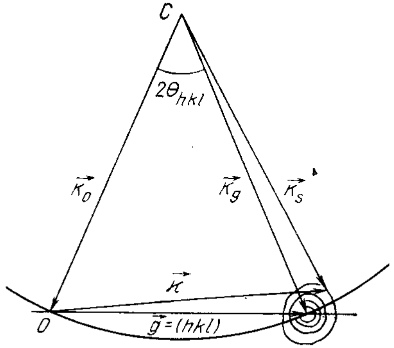


Рис. 35. Сфера Эвальда и распределение интенсивности $|F(\vec{k})|^2$ в обратном пространстве

$$|g_{hkl}| = 2k \sin \theta_{hkl} \qquad (П.33)$$

или с учетом уравнения (П.19)

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \qquad (П.34)$$

Уравнение (П.34) представляет собой *закон Брэггов*, где θ_{hkl} — брэгговский угол плоскостей (hkl).

Брэгговские пики (или «брэгговские рефлексы») не являются бесконечно острыми, а скорее имеют определенную конечную ширину (обратную размерам кристалла). Поэтому соответствующая интенсивность будет отражаться не только в *одном* дискретном направлении $\vec{k}_0$, а в (более или менее) малом интервале направлений. Таким же образом волновые векторы $\vec{k}_g$ дифрагированного пучка будут перекрывать соответственно малый интервал направлений. Следовательно,

для одного направления $\vec{k}_0$ интенсивность дифракции I_{hkl} получается двумерным интегрированием

$$I_{hkl} = \int |F(\vec{k})|^2 (df_E/k^2) \qquad (П.35)$$

по сфере Эвальда в окрестности $\vec{g}_{hkl}$. Здесь df_E/k^2 — дифференциал телесного угла $d\Omega$, а df_E равно дифференциалу площади на сфере Эвальда.

Если в реальном дифракционном эксперименте кристалл качается относительно $\vec{k}_0$ в некотором угловом интервале, то сфера Эвальда будет «заметать» пик в рассматриваемом узле обратной решетки. При эффективном размере источника и апертуре детектора, достаточно больших для регистрации всей интенсивности, соответствующей $\vec{g}$, интенсивность дифракции I_{hkl} будет пропорциональна интегралу по дифракционному рефлексу:

$$I_{hkl} \propto \int |F(\vec{k})|^2 d^3\vec{k} = N/V_c\, |F_s(hkl)|^2 \qquad (П.36)$$

(см. разд. П.4), где интегрирование производится по всей окрестности $\vec{g}_{hkl}$; N — число единичных ячеек; $|F_s(hkl)|^2$ — структурный фактор брэгговского отражения (hkl).

П6. АМПЛИТУДЫ АТОМНОГО РАССЕЯНИЯ И ФАКТОР ДЕБАЯ—ВАЛЛЕРА

В разделе П.4 мы предположили, что атомы являются точечными центрами рассеяния и что, следовательно, амплитуды атомного рассеяния или длины атомного рассеяния — постоянные, характерные для рассматриваемого сорта атомов.

Это предположение — очень хорошее приближение для рассеяния на ядрах тепловых нейтронов с длиной волны порядка 0,1 нм. Ядерное рассеяние происходит на ядрах атомов, диаметры которых $\sim 10^{-13}$ м, т. е. на четыре порядка меньше, чем длина нейтронной волны. В дифракционной физике нейтронов принято обозначать длину атомного рассеяния b. В общем случае величина b положительна и равна $\sim 10^{-14}$ м, однако для некоторых изотопов она может быть отрицательна. Величина b не проявляет плавной зависимости от атомного номера Z или атомной массы A и может даже значительно различаться для разных изотопов данного элемента. Однако наряду с изменениями в поведении b прослеживается и общая тенденция; она увеличивается $\sim A^{1/3}$, т. е. пропорционально размеру ядра.

Рентгеновские лучи (почти) исключительно рассеиваются электронами, окружающими атом. Из уравнений Максвелла следует, что единичный электрон рассеивает рентгеновские лучи с длиной волны порядка 0,1 нм подобно точечному центру рассеяния с амплитудой, м,

$$f_0 = e^2/(m_0c^2) \approx 2{,}8 \cdot 10^{-15}, \qquad (П.37)$$

где e — элементарный заряд; m_0 — масса покоя электрона; c — скорость света. Электроны распределены вокруг атомного ядра в соответствии с функцией плотности $\rho_e(\vec{r})$, расположенного в $\vec{r} = 0$. Если атом с атомным номером Z нейтральный, то

$$\rho_e(\vec{r})\, d^3\vec{r} = Z. \qquad (П.38)$$

Используя уравнение (П.10 б), получим для атомной амплитуды рассеяния $f_x = f_0 f_a(\vec{k})$, где

$$f_a(\vec{k}) = \int \rho_e(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})\, d^3\vec{r}. \qquad (П.39)$$

Индекс X относится к рентгеновским лучам. Член f_a называется *атомным форм-фактором* и обычно приводится в таблицах как функция $|\vec{k}|/2 = \sin\theta/\lambda$. Очевидно, $f_a = Z$ при $\sin\theta/\lambda = 0$. С увеличением $\sin\theta/\lambda$ значение f_a монотонно уменьшается. В очень грубом приближении f_a уменьшается примерно до половины максимальной величины при $\sin\theta/\lambda \approx 1/d_A$, где d_A — атомный диаметр.

Просвечивающие электронные микроскопы действуют при ускоряющем напряжении U около 100 кВ или выше. Принимая $U = 100$ кВ, получаем из уравнения

$$\lambda = h\left[2m_0eU\left(1+\frac{eU}{2m_0c^2}\right)\right]^{-1/2}, \quad (\text{П}.40)$$

соответствующую длину волны де Бройля $\lambda = 3{,}7$ пм (h — постоянная Планка). Следовательно, длины волн таких электронов примерно в 50 раз меньше длин волн, обычно используемых при дифракции рентгеновских лучей или нейтронов. В соответствии с законом Брэггов [уравнение (П.34)] брэгговские рефлексы при рассеянии электронов на столько же меньше.

Электроны рассеиваются на атоме из-за электростатического потенциала атома $V(\vec{r})$, создаваемого зарядом ядра $+Ze$ и распределенным зарядом $-e\rho_e(\vec{r})$, обусловленным электронным облаком. Вследствие того, что распределение заряда и потенциал связаны уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi e\rho_e(\vec{r}), \quad (\text{П}.41)$$

где оператор Лапласа $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, амплитуда атомного рассеяния для электронов непосредственно связана с f_a. Конечный результат

$$f_e(\sin\theta/\lambda) = \frac{m_0e^2}{2h^2}\,\frac{Z - f_a(\sin\theta/\lambda)}{(\sin\theta/\lambda)^2}, \quad (\text{П}.42)$$

где $m_0e^2/2h^2 = 2{,}39\cdot10^8$ м$^{-1}$. Величина f_e быстро уменьшается (более быстро, чем f_a) при малых значениях $\sin\theta/\lambda$, но медленно, $\alpha Z/(\sin\theta/\lambda)^2$ при больших значениях $\sin\theta/\lambda$, где f_a становится малым по сравнению с Z. Величина $f_e(0)$ здесь обсуждаться не будет.

Интенсивность дифракции пропорциональна квадрату атомной амплитуды рассеяния. Для того, чтобы сравнить рассеивающие способности нейтронного, рентгеновского и электронного излучений, выберем в качестве примера брэгговский рефлекс 200 кристалла меди. Тогда при $\sin\theta_{200}/\lambda = 1/2d_{200}$ будем иметь для меди $\sin\theta_{200}/\lambda = 2{,}76$ нм$^{-1}$. Используя табличные значения b, f_a и f_e получим:

нейтронные волны — $b^2 = 5{,}8\cdot10^{-29}$ м^2;
рентгеновские лучи — $f_X^2 = 3{,}0\cdot10^{-27}$ м^2;
электронные волны — $f_e^2 = 8{,}7\cdot10^{-20}$ м^2.

Видно, что наименее эффективно рассеиваются нейтроны, а рассеяние электронов на несколько порядков сильнее, чем рентгеновских лучей. Для брэгговских отражений высокого порядка ($|\vec{g}_{hkl}|$ велико при d_{hkl} мало) различие между рассеянием нейтронов и рентгеновских лучей проявляется меньше, потому что с увеличением $\sin\theta/\lambda$ уменьшается f_X, а не b.

Существует другой эффект, который уменьшает интенсивности брэгговских отражений с увеличением $|\vec{g}|$ (или уменьшением d) даже для «совершенного» кристалла: из-за тепловых колебаний атомы не находятся в покое. Это ведет к дополнительному «размытию» в пространстве рассеиваемой от отдельных атомов энергии. Если $\langle u_t^2\rangle$ обозначает среднеквадратичное смещение атома из своего идеального положения в решетке вследствие тепловых колебаний, то амплитуду атомного рассеяния f следует умножить на множитель e^{-M}, где

$$M = 8\pi^2 < u_t^2 > (\sin^2\theta/\lambda^2). \quad (\text{П}.43)$$

С увеличение температуры T значение $\langle u_t^2\rangle$ конечно, увеличивается. Если $T > \Theta_D$, где Θ_D — *температура Дебая* (для меди $\Theta_D = 320$ К), то $\langle u_t^2\rangle$ и, следовательно, M увеличиваются с температурой T почти линейно. Поэтому интенсивность дифракции при повышении температуры из-за фактора e^{-2M} снижается. Так как $M\alpha g^2$, это снижение особенно существенно для отражений высокого порядка. Фактор e^{-2M} называется *фактором Дебая—Валлера*.

П7. НЕСОВЕРШЕННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Фактор Дебая—Валлера, как неизбежное следствие тепловых колебаний, является примером влияния смещения атомов из идеальных положений решетки. Кроме тепловых смещений, имеются «статические» смещения атомов, обычно связанные с дефектами решетки, например дефектами упаковки, точечными дефектами, дислокациями (включая растворенные атомы), кластерами и когерентными выделениями. Смещения будут в общем случае изменяться при изменении положения в кристалле. Обозначим через $\vec{r}_n$ положение n-ной элементарной ячейки рассматриваемой идеальной решетки и через $\vec{R}_n = \vec{R}(\vec{r}_n)$ смещение первого атома в этой ячейке, $\vec{R}_{nm}$ — соответствующие смещения из других идеальных положений $\vec{r}_{nm}$ в n-ной ячейке. Разложение $|F(\vec{k})|^2$ на множители, как в уравнении (П.21), сейчас уже невозможно. Вместо этого можно записать

$$F(\vec{k}) = \sum_n F_{sn}(\vec{k})\exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{k}_n)\exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{R}_n), \quad (\text{П}.44)$$

$$F_{sn}(\vec{k}) = \sum_m f_{nm}\exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_{nm})\exp[-2\pi i\vec{k}(\vec{R}_{nm} - \vec{R}_n)] \quad (\text{П}.45)$$

для структурной амплитуды n-ной ячейки.

Из уравнения (П.45) следует, что один только *беспорядок в положениях* приводит к разным структурным амплитудам для разных ячеек. Более того, из уравнения (П.45) также следует, что общее влияние *композиционного беспорядка* (химического беспорядка), как и f_{nm}, отражает непосредственно заполнение различных мест разными атомами. В особом случае, когда композиционный беспорядок не рассматривается, а вектор $\vec{R}_{nm}$ можно считать постоянным для всех атомов элементарной ячейки, структурная амплитуда $F_s(\vec{k})$ остается неизменной. Используя уравнения (П.24) и (П.25), амплитуду решетки можно переписать в интегральной форме:

$$F_L(\vec{k}) = \frac{1}{V_c}\int \exp\{-2\pi i[\vec{g}\cdot\vec{R}(\vec{r}) + \vec{s}\cdot\vec{r} + \vec{s}\cdot\vec{R}(\vec{r})]\}\,d^3\vec{r}, \quad (\text{П}.46)$$

где интегрирование проводится по всему объему образца V_s. Во многих случаях членом $\vec{s}\cdot\vec{R}$ можно пренебречь. Эти общие уравнения являются основой для более подробного рассмотрения в гл. 3 и 4, в которых обсуждаются некоторые специальные вопросы.

Глава 4. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ

Г. Косторц (*G. Kostorz* — Institut für Angewandte Physik, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Switzerlang)

1. ВВЕДЕНИЕ

Список учебников и монографий по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов достаточно велик (часть из них смотри в конце главы), число публикаций необъятно. Эта краткая глава не охватывает полностью историю или современное состояние проблемы в данной области. Основы теории, стандартные методы исследования и многочисленные классические приложения описаны в различных учебниках (краткое резюме по основам теории рассеяния и кристаллографии дано в Приложении к гл. 3). Главной целью настоящей главы является продемонстрировать, что мы можем гораздо больше «узнать из экспериментов по рассеянию помимо усредненной структуры» ([187], гл. 11).

Один из первоочередных вопросов касается стабильности данной структуры, и эксперименты по рассеянию полезны для исследования процессов фазовых превращений. Для изучения фазовых превращений и фазового распада в металлических системах имеются как классические методы (например, метод порошков), так и довольно сложные новые методы (скажем, квазиупругое рассеяние нейтронов). Мы рассмотрим здесь некоторые примеры. Однако основное внимание будет уделено изучению неоднородностей, т. е. отклонений от средней структуры (точечных дефектов, кластеров, областей ближнего порядка, выделений).

В разд. 2 за некоторыми замечаниями о рассеянии кристаллическими материалами, содержащими дефекты, следует обсуждение применения рентгеновских лучей и нейтронов — двух типов излучения, наиболее часто используемых для изучения по существу массивных материалов. На рассеянии медленных электронов, важном для исследования структуры поверхности и поверхностных явлений, мы здесь останавливаться не будем. Дифракция высокоэнергетических электронов обсуждается в главе 3.

В разд. 2 и последующих разделах интенсивности рассеяния выражены с использованием понятия сечения рассеяния (дифференциальные сечения без энергетического анализа, двойные дифференциальные сечения для экспериментов по рассеянию с энергетическим анализом) наиболее часто применимого как для рентгеновских лучей, так и для нейтронов. Читатель не должен недооценивать трудностей, возникающих при приведении измеренных интенсивностей к абсолютным сечениям. Введение неправильных поправок на поглощение, поляризацию, фон и т. д. может приводить к значительным ошибкам. Эти проблемы, а также вопросы конструирования и оптимизации аппаратуры здесь могут быть лишь затронуты.

Разд. 3—6 охватывают последние прикладные исследования, и рассматриваемый материал расположен в соответствии с простыми критериями. Дифракция и упругое рассеяние в области брэгговских отражений, вблизи них и между ними, а также вблизи падающего пучка рассмотрены в разд. 3—5, а в разд. 6 дано несколько примеров неупругого и квазиупругого рассеяния. Подобно любой формальной системе это деление имеет свои недостатки, но можно надеяться, что последовательность в ней все же превалирует над недостатками. Теоретические выкладки сведены к минимуму, но некоторые из них просто необходимы для демонстрации основных эффектов. Имеется несколько изящных и совершенно общих схем для описания одних и тех же явлений рассеяния (начиная, например, с решеточных сумм, корреляционных функций или сверток). Никаких попыток

формальной детальной разработки такого типа не делается. Все будет основываться, главным образом, на результатах кинематической теории и приближения первого порядка Борна, сведенных к простым и легко управляемым ситуациям. Теория динамического рассеяния описана в гл. 3 в качестве основы просвечивающей электронной микроскопии и ее применение для рентгеновских лучей и нейтронов можно найти там.

2. РАССЕЯНИЕ РЕАЛЬНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

2.1. ОБЩИЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Как было показано в главе 3, кинематическая теория рассеяния для совершенного в иных отношениях, но конечного кристалла дает брэгговские пики, ширина которых $\Delta\vec{k}_{\vec{g}}$ равна $1/L_{\vec{k}}$, где $L_{\vec{k}}$ — линейный размер кристалла в направлении, параллельном $\vec{k}$. Поскольку $\Delta\vec{k}_{\vec{g}}$ не зависит от величины $\vec{g}$, уширение, обусловленное «конечным размером» кристалла можно определить, сравнивая ширину различных брэгговских пиков (при углах Брэггов θ_{hkl}). Для порошков мы таким образом имеем метод определения размеров кристаллитов, поскольку константа $\Delta\vec{k}$ означает

$$2\,\Delta\theta_{hkl} \approx \lambda/(L\cos\theta_{hkl}), \qquad (1)$$

где L — средний диаметр кристаллита. Однако экспериментальные условия существенно ограничивают область, в которой размеры кристаллитов можно определять по ширине пиков в соответствии с уравнением (1). Если L слишком велик ($\gtrsim 1$ мкм), то возникает ограничение, связанное с инструментальным пределом разрешения, а если L слишком мал ($\lesssim 10$ нм), то трудно разделить дифракционные линии (см. например, [14]). В случае образцов большой величины уширением, связанным с размером, можно пренебречь и дифференциальное сечение брэгговского рассеяния можно записать в виде [ср. уравнением (3) в гл. 3]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B = N\,|F_g|^2\,\frac{\delta(\vec{k}-\vec{g})}{v_a}, \qquad (2)$$

где $\delta(\vec{k}-\vec{g})$ — дельта-функция; v_a — атомный объем. Тем не менее в реальных кристаллах часто обнаруживается уширение пиков или линий, которое связано с несовершенствами кристаллов.

Мы обсудим влияние несовершенств на картину рассеяния, начиная с общего выражения, приведенного в разд. 4.7 гл. 3. Если в кристалле имеются дефекты, то смещения $\vec{u}_n$ и структурные амплитуды F_{gn} в разных ячейках будут разными. Для характерных дефектов полезно выразить эти величины в зависимости от свойств индивидуальных дефектов и их взаимного расположения. Если индексом t обозначить все возможные положения де-

фекта, а $\vec{u}_{tn}$ — вектор смещения в положении n из-за дефекта в t, то общее смещение

$$\vec{u}_n = \sum_t c_t \vec{u}_{tn}, \tag{3}$$

где

$$c_t = \begin{cases} 1, & \text{если в месте } t \text{ есть дефект,} \\ 0, & \text{если в месте } t \text{ дефекта нет.} \end{cases} \tag{4}$$

Такая простая суперпозиция вполне оправдана для небольших концентраций дефектов, но может быть спорной в случае концентрированных сплавов.

Соответствующее выражение для структурной амплитуды n-ной ячейки будет

$$F_{sn} = F_{s0} + \sum_t c_t F_{stn}, \tag{5}$$

где F_{s0} — структурная амплитуда кристалла, свободного от дефектов. Заменяя $\vec{u}_n$ и F_{sn} в уравнении (33) гл. 3 уравнениями (3) и (5), получим следующее выражение для средней величины $|F(\vec{k})|^2$, т. е. для сечения рассеяния $d\sigma/d\Omega$ рассеивающего ансамбля в случае беспорядочного распределения дефектов концентрации c [9]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{n,n'} \{\exp[-2\pi i\vec{k}(\vec{r}_n^{\,0} - \vec{r}_{n'}^{\,0})]\} e^{-T} \times$$

$$\times \left\{ |\bar{F}_s|^2 + c \sum_t \Delta F_{stn} \Delta F^*_{stn'} \exp[-2\pi i\vec{k}(\vec{u}_{tn} - \vec{u}_{tn'})] \right\}, \tag{6}$$

где

$$T = c \sum_t \{1 - \exp[-2\pi i\vec{k}(\vec{u}_{tn} - \vec{u}_{tn'})]\} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{1}{F_{s0}} (\Delta F_{stn} + \Delta F_{stn'}) \right]; \tag{7}$$

$\bar{F}_s$ — средняя структурная амплитуда кристалла с дефектами:

$$\bar{F}_s = F_{s0} + c \sum_t \Delta F_{stn}. \tag{8}$$

Теперь можно разделить $d\sigma/d\Omega$ на два члена: первый, типа брэгговского с острым максимумом в брэгговских положениях [см. уравнение (3.2) гл. 3] и второй, описывающий рассеяние для всех других векторов рассеяния. Учитывая, что для брэгговских пиков $d\sigma/d\Omega$ определяется теми членами двойной суммы

в уравнении (6), которые соответствуют большим расстояниям $\rho = |\vec{r}_n^{\,0} - \vec{r}_{n'}^{\,0}|$, можно записать

$$(d\sigma/d\Omega)_B = N |\bar{F}_s|^2 e^{-2M} [\delta(\vec{k} - \vec{g})/v_a], \tag{9}$$

где $2M$ — действительная часть T согласно уравнению (7) при $\rho \to \infty$:

$$2M = c \lim_{\rho\to\infty} \sum_t \{1 - \cos[2\pi\vec{k}(\vec{u}_{tn} - \vec{u}_{tn'})]\} \times$$

$$\times [1 + (\Delta F_{stn} + \Delta F_{stn'})/F_{s0}]. \tag{10}$$

Уравнение (9) определяет обобщенный фактор Дебая—Валлера e^{-2M}. Векторы обратной решетки $\vec{g}$, входящие в уравнение (9), определяются в средней решетке, *содержащей* дефекты. Дефекты могут приводить к сдвигу брэгговских пиков из-за изменения средней решетки, а также к уменьшению интенсивности, обусловленному фактором e^{-2M} [уравнения (9) и (10)]. До тех пор, пока $2M$ остается конечным, брэгговские пики будут присутствовать, но бывают случаи, когда $2M$ стремится к бесконечности.

Если вычесть брэгговскую интенсивность, соответствующую уравнению (9), из общего сечения рассеяния [уравнение (6)], то получим *сечение диффузного рассеяния:*

$$(d\sigma/d\Omega)_d = (d\sigma/d\Omega) - (d\sigma/d\Omega)_B. \tag{11}$$

Сечение $(d\sigma/d\Omega)_d$ не содержит дельта-функции и меняется плавно с изменением $\vec{k}$ даже для бесконечно большого кристалла. Кривоглаз [119] различает два типа дефектов в зависимости от того, уменьшается или не уменьшается до нуля [уравнение (9) при $2M \to \infty$] интенсивность брэгговских отражений. Предельные ситуации в поведении $2M$ [уравнение (10)] можно обсудить, рассматривая смещение $\vec{u}_{tn}$, которое быстро уменьшается до нуля при увеличении расстояния между t и n. Тогда только одно из смещений $\vec{u}$ (и одно из значений ΔF_s) заметно отличается от нуля и

$$M = c \sum_t [1 - \cos(2\pi\vec{k}\cdot\vec{u}_{tn})] (1 + \Delta F_{stn}/F_{s0}). \tag{12}$$

Сходимость суммы зависит от вклада, связанного с большими расстояниями между t и n. При этом $\vec{u}_{tn}$ мало, и косинус можно разложить, так что $1 - \cos(2\pi\vec{k}\cdot\vec{u}_{tn}) = (2\pi\vec{k}\cdot\vec{u}_{tn})^2/2$ и если $\vec{u}_{tn}$ записать в виде непрерывной функции $\vec{r}' = \vec{r}_t - \vec{r}_{n'}$, то сходимость интеграла $\int (\vec{k}\cdot\vec{u}_{tn})^2 d^3\vec{r}'$, $\infty \geqslant r' \geqslant r_0'$ ($\gg$ параметра решетки) будет обеспечивать конечное значение M. Мы видим, что для большого класса дефектов, для которых $u \sim (r')^{-2}$ (см. гл. 20), M сохраняет конечное значение. Другие дефекты, например пря-

молинейные дислокации, малоугловые границы зерен и дефекты упаковки, приводят к уменьшению e^{-2M} в больших кристаллах до очень малых величин. Общее рассеяние является диффузным, хотя и должно быть сконцентрировано (но не δ-образно) вблизи брэгговского отражения (*уширение линии*).

Разницу между интенсивностью брэгговского отражения [уравнение (9)] и диффузной интенсивностью (уширением линии и

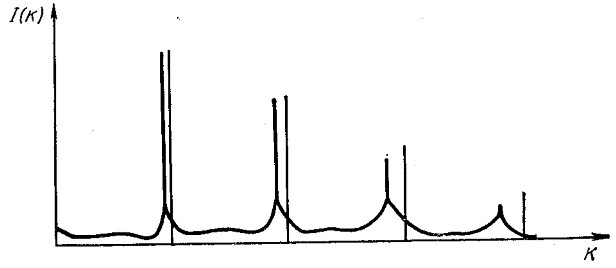


Рис. 1. Рассеяние от кристалла, содержащего дефекты. Положения Брэгга для совершенного кристалла указаны тонкими вертикальными линиями

рассеянием вдали от брэгговских пиков), рассмотренную здесь для системы с хаотическим распределением эквивалентных дефектов, не всегда можно определить экспериментально, поскольку ширина брэгговского пика в основном определяется инструментальным разрешением. Корреляции в расположении дефектов могут приводить к компенсации дальних смещений и изменению ожидаемых эффектов так же, как и наличие дефектов разных типов. На рис. 1 схематически показано, как дефекты могут изменить рассеяние от идеального кристалла.

2.2. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ И НЕЙТРОНЫ

Кроме электронов (см. гл. 3) для исследования структуры и дефектов структуры часто используются рентгеновские лучи (и γ-лучи) и тепловые нейтроны, поскольку они имеют подходящий для таких исследований интервал длин волн. В табл. 1 приведены некоторые из наиболее важных свойств обоих видов излучения. Для длин волн, представляющих интерес для обычных дифракционных исследований (0,5—20 Å), соответствующие энергии фотонов составляют 1—40 кэВ, а энергии нейтронов — 0,85—400 мэВ. Возбуждения в конденсированной материи (фононы, магноны и т. д.) находятся в интервале нескольких миллиэлектроновольт. Относительное изменение энергии при неупругом (с потерей или приобретением энергии) рассеянии рентгеновских лучей образцом очень мало ($\lesssim 10^{-6}$) и в обычных условиях не может быть разрешено (кроме тех случаев, когда применяются мёссбауэровские источники или синхротронное излучение).

Таблица 1. Некоторые свойства рентгеновских лучей (фотонов) и нейтронов

Параметр	Фотон	Нейтрон
Масса, кг	0	$1{,}675\cdot 10^{-27}$
Импульс	h/λ	$h\lambda = mv$
Энергия	hc/λ	$h^2/2m\lambda^2$
Дебаевский радиус	Zf_0	b (ядра)
Поглощение	$\sim Z^4\lambda^3$ (сильное)	$\sim\lambda$ (большей частью слабое)
v, м/с	$12{,}4E$	$3956/v$
λ, Å	c	$437E^{1/2}$
Магнитный момент	0	$-1{,}913\mu_n$
Частота ν, c^{-1}	$2{,}42\cdot 10^{17}E$	$2{,}42\cdot 10^{11}E$

Примечания: 1. Здесь h — постоянная Планка; c — скорость света; μ_n — ядерный магнетон.
2. Для фотонов E, кэВ; для нейтронов E, мэВ.

В отличие от рентгеновских лучей нейтроны могут претерпевать заметное изменение энергии, поэтому можно различить упругое (без изменения энергии) и неупругое рассеяние (см. 2.4). Другое существенное различие связано с магнитным моментом нейтрона, взаимодействующим с локальным магнитным полем. Это приводит к *магнитному рассеянию*, которое имеет очень важное применение, являясь основой чувствительного метода исследования магнитных материалов (см. 2.3). И, наконец, два вида излучения поглощаются по-разному. Изменение поглощения тоже может давать существенную информацию о структуре вещества, например, метод исследования протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения ПТСРСП[1] (см. 5.4). Линейный коэффициент поглощения $\sum_t$ определяется как

$$\ln(I/I_0) = -\sum_t D_s, \qquad (13)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего пучков соответственно; D_s — толщина образца. Коэффициент поглощения имеет размерность обратной длины или площади, деленной на объем, и его можно представить как уменьшение суммарного макроскопического сечения, как это принято при исследовании рассеяния нейтронов. В литературе, посвященной рассеянию рентгеновских лучей, массовый коэффициент поглощения определяется как $\sum_t/\rho$, где ρ — плотность. Он имеет размерность площади, деленной на массу, и его величина не зависит от состояния вещества.

[1] В отечественной литературе часто используется английская аббревиатура EXAFS — extended X-ray absorption fine structure. *Прим. пер.*

Все процессы ослабления пучка (включая когерентное и некогерентное рассеяние) входят в $\sum_t$, но для рентгеновских лучей в качестве наиболее важного истинного механизма поглощения можно выделить возбуждение флуоресцентного излучения. Когда энергия падающих рентгеновских лучей достигает резонансной энергии электронных состояний, наблюдается край поглощения, соответствующий возбуждению электронов на K, L и т. д. уровнях (см. рис. 2, на котором показана зависимость массового коэффициента поглощения от длины волны). Электроны, связанные с поглощением, сдвигаются по фазе относительно других, и условия интерференции изменяются, в результате чего атомный

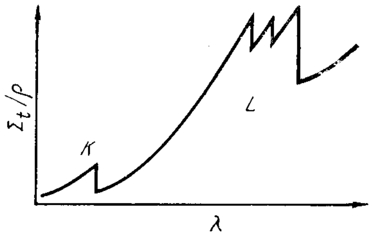


Рис. 2. Массовый коэффициент поглощения Σ_t/ρ рентгеновских лучей в зависимости от длины волны вблизи K- и L-краев элемента

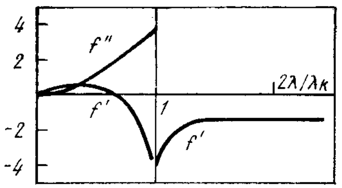


Рис. 3. Изменение действительной и мнимой компонент f' и f'' поправок Хеля в зависимости от длины волны рентгеновского излучения вблизи K-края поглощения элемента (при λ_k) [41]

структурный фактор уменьшается в число раз, эквивалентное удвоенному числу резонансных электронов, (например, четырем у K-края). Атомный фактор рассеяния должен быть скорректирован в соответствии с

$$f_a = f_{a0} + f' + if'', \tag{14}$$

где f' и f'' — реальная и мнимая часть *поправки Хёля*. Зависимости f' и f'' от длины волны схематически показаны на рис. 3 (см. табулированные значения в International Tables, т. III, с. 214—216 и т. IV, с. 148). Поскольку теперь источники синхронного излучения дают сильные рентгеновские пучки с непрерывно изменяемой длиной волны, дифракционные исследования вблизи краев поглощения могут иметь преимущества, связанные с возможностью изменения удельных факторов рассеяния.

В табл. 2 приведены для сравнения линейные (и массовые) коэффициенты поглощения для нескольких металлов. Согласно уравнению (13), $\sum_t D_s = 1$ соответствует уменьшению интенсивности в е раз, что позволяет сделать оценку типичной толщины образца. Из табл. 2 видно, что даже кадмий, который наиболее часто используется в качестве защитного материала при работе с тепловыми нейтронами, меньше поглощает нейтроны, чем большинство обычных металлов рентгеновские лучи. С другой стороны, свинец может служить хорошей защитой от рентгеновских лучей, но почти прозрачен для нейтронов (более подробно о разных свойствах рентгеновских лучей и нейтронов см. [11, 187]).

Таблица 2. Линейные коэффициенты поглощения нейтронов (истинное поглощение Σ_a), рентгеновских лучей (Σ_t, общее уменьшение) и соответствующие массовые коэффициенты поглощения [11, 115]

Металл	Нейтроны, Σ_a (см$^{-1}$), 1,8 Å	Рентгеновские лучи, Σ_t (см$^{-1}$), 1,54 Å	Нейтроны, Σ_a/ρ (м²/кг), 1,8 Å	Рентгеновские лучи, Σ_t/ρ (м²/кг), 1,54 Å
Be	0,0014	2,7	0,00006	0,150
Al	0,0014	131	0,0005	4,86
Cu	0,326	474	0,0036	5,29
Cd	119	2000	1,29	23,1
W	1,22	3320	0,0061	17,2
Au	5,72	4170	0,029	20,8
Pb	0,005	2630	0,00005	23,2

2.3. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ

Хотя измеряемое взаимодействие между фотонами и магнитными моментами электронов и существует, оно слишком мало (сечение на 7 или 8 порядков меньше, чем для брэгговского рассеяния см. [50]), чтобы его было удобно использовать при изучении магнитных структур.

Магнитный момент нейтрона имеет значение $\gamma\mu_n$ (см. табл. 1) с $\gamma = -1{,}913$. Исследование дипольного взаимодействия между нейтроном и локальной магнитной индукцией [95] показывает, что вклад в рассеяние дает только одна компонента $\vec{M}^{\perp}(\vec{k})$ Фурье-трансформанты локальной плотности намагниченности $\vec{M}(\vec{k})$, перпендикулярная вектору рассеяния $\vec{k}$. Следовательно, *вектор магнитного взаимодействия* можно определить как

$$\vec{q}_M = \vec{M}^{\perp}(\vec{k})/|\vec{M}(\vec{k})|. \tag{15}$$

Длина магнитного рассеяния, обычно обозначаемая $\vec{p}$, является *вектором:*

$$\vec{p} = p\vec{q}_M, \tag{16}$$

где p пропорционально $|\vec{M}(\vec{k})|$. Если мы рассмотрим магнитное рассеяние, обусловленное неспаренными спинами (без орбитальных моментов), то p будет иметь вид

$$p(\vec{k}) = (e^2/m_0c^2)\,|\gamma|\,Sf_{mag}(\vec{k}). \tag{17}$$

Здесь e^2/m_0c^2 — классический электронный радиус, f_0 известна из рассеяния рентгеновских лучей [$f_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-15}$ м, см. уравнение (П. 37) гл. 3], $|\gamma|$ имеет величину 1,913, S — общее число неспаренных спинов, $f_{mag}(\vec{k})$ — Фурье-трансформанта плотнос и спинов, нормированная в соответствии с $f_{mag}(0) = 1$. Поскольку число магнетонов Бора ($\mu_B = eh/m_0c$) равно $\mu = 2S$, можно записать

$$p(\vec{k}) = 0{,}27\mu f_{mag}(\vec{k}), \quad 10^{-14} \text{ м}. \tag{18}$$

Для не слишком больших $\vec{k}$ значение p сравнимо с величиной амплитуды ядерного рассеяния b (для чистых элементов железа, кобальта и книеля b равно 0,96, 0,28 и 1,03, а $p(0)$ равно 0,6, 0,47 и 0,16 соответственно; все в единицах 10^{-14} м). Магнитный форм-фактор $f_{mag}(\vec{k})$ при изменении $\sin\theta/\lambda$ уменьшается быстрее, чем атомный форм-фактор для рентгеновских лучей (см. гл. 3), поскольку вклад в f_{mag} дают лишь несколько электронов внешней оболочки.

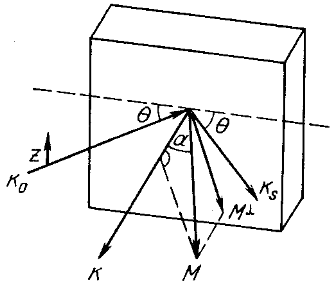


Рис. 4. Геометрия магнитного рассеяния. Падающие нейтроны поляризованы вдоль оси z

Общее рассеяние от магнитного материала состоит из ядерного и магнитного рассеяния и зависит от поляризации падающего пучка. На рис. 4 показана геометрия рассеяния, и мы полагаем, что пучок полностью поляризован, а вектор поляризации параллелен оси z (вверх: +, вниз: —). Если рассеянный пучок анализировать вдоль того же направления, то можно определить четыре разных сечения рассеяния: ++, +—, —+, ——. В совершенном в других отношениях кристалле *ядерный структурный фактор элементарной ячейки* $F_s(\vec{k})$ [см. уравнение (П. 32) гл. 3] можно объединить с *магнитным структурным фактором*

$$\vec{F}_M^{\perp}(\vec{k}) = \sum_m \vec{q}_{Mm} p_m \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_m), \tag{19}$$

где $\vec{q}_{Mm}$ [уравнение (15)] определяется в соответствии с направлением момента в узле m, а p_m в каждом узле определяется по уравнению (18). Это дает $|F_s + F_{Mz}^{\perp}|^2$ для (++), $|F_{Mx}^{\perp}|^2 + |F_{My}^{\perp}|^2$ для (+ —) и (— +) и $|F_s - F_{Mz}^{\perp}|^2$ для (— —), где $F_{Mi}^{\perp}$ — декартовы компоненты $F_M^{\perp}$.

Неполяризованный пучок можно представить состоящим из поляризованного на 50 % в одном направлении и на 50 % — в другом, сечение рассеяния (на атом) без анализа поляризации будет

$d\sigma/d\Omega = |F_s|^2 + |\vec{F}_M|^2$. Для простого ферромагнетика $\vec{q}_{Mm}$ одинаков во всех узлах, и при $\vec{F}_M^{\perp} = \vec{q}_M F_{mag}$ см. уравнение (19)

$$d\sigma/d\Omega = |F_s|^2 + \sin^2\alpha\, |\vec{F}_{mag}|^2, \tag{20}$$

где α — угол между $\vec{k}$ и $\vec{M}$ (см. рис. 4). Меняя α (с помощью внешнего магнитного поля или геометрии рассеяния), можно разделить ядерный и магнитный вклады. Уравнение (20) применимо также и для антиферромагнетиков, если мы определим α, соответствующее направлению момента в узле номер один, и запишем $F_{mag} = \sum_m \hat{\sigma}_m p_m \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_m)$, где $\hat{\sigma}_m$ равно либо +1, либо —1 в зависимости от того, параллелен или антипараллелен $\vec{g}_1$

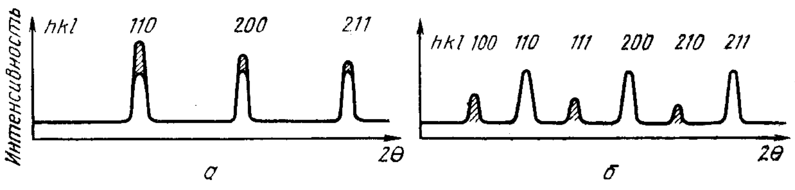


Рис. 5. Схематическая картина дифракции нейтронов от о. ц. к. поликристалла ферромагнетика (*а*) и антиферромагнетика (*б*). Заштрихованные зоны соответствуют вкладу магнитного рассеяния, которое уменьшается с увеличением θ, поскольку уменьшается f_{mag} [187]

момент в точке m. На рис. 5 показано влияние ферро- и антиферромагнитного порядка в о. ц. к. решетке ($\alpha \neq 0$). Дополнительные пики (магнитные пики) связаны с антиферромагнитным упорядочением, а в ферромагнетике происходит усиление ядерных пиков.

Если используется поляризованный пучок, то сечение рассеяния без анализа поляризации равно сумме, скажем, (+ +) и (+ —) рассеяний и содержит член, связанный с интерференцией между ядерным и магнитным рассеянием с F_s и $\vec{F}_M^{\perp}$ в первой степени

$$(d\sigma/d\Omega)_{\vec{P}_0} = |F_s|^2 + 2F_s\vec{F}_M^{\perp} \cdot \vec{P}_0 + |\vec{F}_M^{\perp}|^2, \tag{21}$$

где $\vec{P}_0$ — единичный вектор, указывающий направление поляризации. «Переключением» $\vec{P}_0$ с +1 на —1, мы получаем очень чувствительный метод измерения $\vec{F}_M^{\perp}$ и, следовательно, $F_{mag}(\vec{k})$, $p_m(\vec{k})$ или $f_{mag}(\vec{k})$ [ср. уравнение (18)]. Если уравнение (21) обобщить, как было показано с использованием уравнения (8), для структурного беспорядка, то его также можно использовать для разделения структурного и магнитного беспорядка в сплавах.

Наконец, мы упомянем об оригинальном результате для парамагнитного рассеяния [97], т. е. хаотически ориентированного

ансамбля идентичных магнитных моментов (спинов S). Сечение парамагнитного рассеяния (на атом)

$$(d\sigma/d\Omega)_p = {}^2/_3 S(S+1) f_0^2 \gamma^2 f_{mag}^2. \qquad (22)$$

Это рассеяние подобно члену, описывающему лауэвское рассеяние, в диффузном рассеянии. Отклонения от простой монотонной зависимости от $\vec{k}$ интересны в обоих случаях, и они связаны с корреляциями в расположении атомов или спинов.

Существует значительно больше особенностей магнитного рассеяния, чем можно показать при кратком рассмотрении. За последние годы было исследовано много сложных магнитных структур (см. [21, 106] и ссылки в этих работах).

2.4. НЕУПРУГОЕ И КВАЗИУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ

Как было показано в разделе 2.2, приобретение или потеря энергии рентгеновским пучком, рассеянным образцом с колебаниями решетки (фононами) слишком мало, чтобы его можно было обнаружить при обычных условиях. Другие процессы неупругого рассеяния происходят вблизи края поглощения, где одновременно испускается некогерентное флуоресцентное излучение. Комптоновское рассеяние является еще одним процессом неупругого рассеяния рентгеновских лучей. Из закона сохранения энергии и количества движения для рассеяния фотона на индивидуальном электроне получаем, что смещение длины волны излучения из-за комптоновского рассеяния (для электронов, которые предполагаются находящимися в состоянии покоя) составляет, Å

$$\Delta\lambda = 0{,}0243\,(1 - \cos 2\theta) \qquad (23)$$

в независимости от длины волны падающего излучения. Рассеяние некогерентно, поскольку нет фиксированного фазового соотношения между различными актами неупругого рассеяния. Относительный вклад комптоновского рассеяния в общее рассеяние равен $[1 - \sum_j f_{aj}/Z]$, где f_{aj} — форм-фактор (нормированный на единицу) каждого из Z электронов атома. При дифракционных экспериментах комптоновское рассеяние увеличивает фон, но его можно исключить экспериментально (например, с помощью монохроматора в дифрагированном пучке) или расчетным путем (см. [187]). Подробное исследование распределения энергии в комптоновском рассеянии дает информацию о импульсах электронов в конденсированных средах (см. [39]) и является одним из нескольких способов, которые можно применить и к сплавам.

С помощью нейтронного рассеяния можно определить и много меньшие переносы энергии: либо анализируя изменение длины волны, используя монокристалл, либо изменяя импульсы нейтронов время-пролетными методами. Здесь мы рассмотрим только однофононное рассеяние (для получения более подробной информации смотри [11, 134]). На рис. 6 показаны две конфигурации в обратном пространстве. Вектор рассеяния $\vec{k}$ можно записать в виде

$$\vec{k} = \vec{k}_s - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{q}, \qquad (24)$$

где $\vec{q}$ — волновой вектор фотона, отсчитанный от ближайшего узла обратной решетки. В случае волнового вектора рассеяния $\vec{k}_{s1}$ нейтрон теряет энергию $(\vec{k}_{s1} < \vec{k}_0)$ и при этом возникает фонон. В случае $\vec{k}_{s2}$ фонон аннигилирует. Поскольку импульс нейтрона равен h/λ, уравнение (24) представляет собой закон сохранения импульса в процессе рассеяния. $(\lambda_q = 1/q$ — длина волны фонона). Одновременно закон сохранения энергии

$$h^2/2m_n\lambda_0^2 - h^2/2m_n\lambda_s^2 = h\nu_p \qquad (25)$$

определяет энергию фонона, участвующего в рассеянии (λ_0 и λ_s означает длину падающей и рассеянной волны). Для данного $\vec{q}$ существуют только дискретные значения ν_p, и соответствующие изменения условий эксперимента можно использовать для непосредственного получения дисперсионной кривой фононов в кристалле.

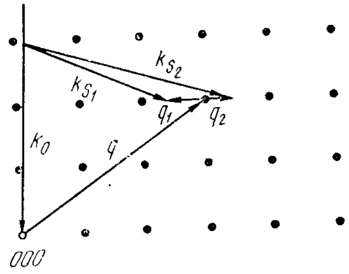


Рис. 6. Два возможных варианта неупругого рассеяния, включающие образование $(\vec{k} = \vec{k}_{s1} - \vec{k}_0)$ и аннигиляцию $(\vec{k} = \vec{k}_{s2} - \vec{k}_0)$ фонона

Помимо процессов когерентного неупругого рассеяния, часто представляет интерес анализ некогерентного неупругого рассеяния нейтронов. Процессы истинно некогерентного рассеяния обусловлены взаимодействием спинов нейтронов с ядерными спинами $I \neq 0$. Длина рассеяния сложных ядер зависит от их общего спина, который равен $I + {}^1/_2$ или $I - {}^1/_2$. Табулированные значения длин когерентного рассеяния и сечения некогерентного рассеяния индивидуальных изотопов представляют собой соответствующим образом взвешенные средние значения (для неполяризованных ядер).

Природные элементы часто являются смесью различных изотопов, каждый из которых имеет свой собственный ядерный спин. Длина когерентного рассеяния и сечения некогерентного спинового рассеяния являются просто арифметическими средними, но из-за хаотического распределения по узлам образца ядер с разными длинами когерентного рассеяния появляются другие, не зависящие от $\vec{k}$ члены $\sigma_i = 4\pi\,\{\bar{b^2} - (\bar{b})^2\}$ в полной аналогии с членом, описывающим монотонное лауэвское рассеяние в диффузном рассеянии рентгеновских лучей (см. разд. 4). Для рассеяния

нейтронов эта часть включается в общую величину некогерентного рассеяния элементом. Сечение некогерентного рассеяния нейтронов в некоторых случаях достаточно велико, и это может накладывать серьезные ограничения на эксперименты по когерентному рассеянию (см. 2.5). Однако, подобно случаю комптоновского рассеяния и рассеяния электронов, энергетический анализ некогерентно рассеянных нейтронов помогает исследовать детали движения ядер.

Для различных процессов можно вычислить функцию некогерентного рассеяния [11]. Если перенос энергии сосредоточен вблизи $h\nu = 0$, т. е. очень мал, то рассеяние называют квазиупругим. В конденсированных средах движение атомов ограничено окружающими атомами, и квазиупругое рассеяние нейтронов становится широко используемым методом исследования атомного и молекулярного движений, особенно если присутствует водород с его большим сечением некогерентного рассеяния [197, 200]. В твердом Na изучение ширины линий квазиупругого рассеяния помогло идентифицировать механизмы диффузии (см. 6.2).

2.5. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Некогерентное рассеяние, как источник фона и поглощения, уже упоминалось в разделе 2.4. Обширную дискуссию по общим экспериментальным проблемам рентгеновского и нейтронного рассеяния можно найти в книге Шварца и Коэна [187], а более специальные вопросы изучения дефектов в кристаллах в [179, 180, 183]. Некоторые ссылки будут даны в последующих главах. Здесь мы укажем на некоторые общие моменты.

Созданы лабораторные источники рентгеновских лучей с вращающимися анодами с максимальной мощностью 100 кВт [98], дающие $4 \cdot 10^{16}$ квантов/(с·см²·стер) (CuK_α). Еще большая интенсивность получена первоначально просто как побочный продукт, а сейчас «эксплуатируется» в специальных источниках от электронных синхротронов или электронных, или позитронных кольцевых накопителей. В зависимости от энергии электронов или позитронов синхротронное излучение возбуждается в интервале длин волн от инфракрасной области до ~0,2 Å. Синхротронное излучение — непрерывное и очень интенсивное. Излучение очень сильно коллимируется перпендикулярно орбитальной плоскости. В области ГэВ расходимость составляет $\sim 10^{-4}$ рад. В плоскости идеальной орбиты синхротронное излучение имеет 100 %-ную поляризацию с электрическим вектором, параллельным этой плоскости. Для пучка характерна хорошо определенная временная структура с длительностью импульса 10^{-10} с и частотой повторения 1 МГц и более. Применение синхротронного излучения для исследования материалов началось сравнительно недавно (см. например, [17, 198, 226]).

По сравнению даже с классической запаянной рентгеновской трубкой нейтронный источник является не очень мощным. На рис. 7 приведены сравнительные характеристики нескольких источников рентгеновских лучей и нейтронов. Как предполагается в [132], плотность в пространстве импульсов является адекватной для сравнения источников, поскольку скорость счета детектора $\dot{Z}$ пропорциональна $p(\vec{k}_0)$, умноженному на элементы этого пространства $d^3\vec{k}_0$ и $d^3\vec{k}_s$, которые могут быть оптимизируемыми инструментальными параметрами (в пределах значений k_z, k_y, k_z, определяемых свойствами источника). Величина $\dot{Z} \propto p(\vec{k}_0)\, S(\vec{k}, \nu)\, d^3\vec{k}_0 d^3\vec{k}_s$, где $S(\vec{k}, \nu)$ — закон рассеяния, который нужно исследовать.

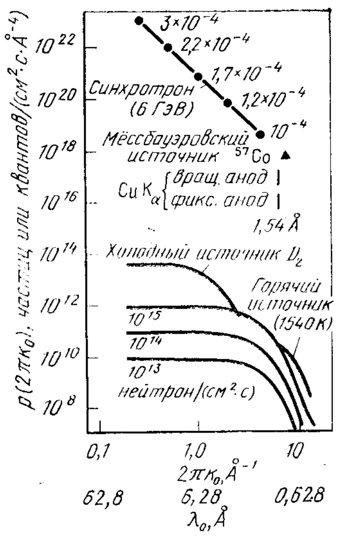


Рис. 7. Плотность в пространстве импульсов для различных источников рентгеновских лучей и нейтронов [180]

Мы видим, что для нейтронов $p(\vec{k}_0)$ на несколько порядков величины меньше, чем для всех рентгеновских источников. Кроме того, для рентгеновских лучей существуют ограничения ($\Delta k_0/k_0$ или вертикальная коллимация), которых нет для нейтронов, поскольку значение $d^3\vec{k}_0$ можно более свободно подобрать так, чтобы оно обеспечивало выполнение требований по разрешению, накладываемых видом $S(\vec{k}, \nu)$. Это частично компенсирует более низкие значения $p(\vec{k}_0)$. Прямая для синхротронного излучения на рис. 7 типична для неспециализированного источника (DESY, ток 10 мА, 6 ГэВ), где не предпринималось никаких попыток получить высокую интенсивность рентгеновских лучей. Можно достичь и более значительных интенсивностей, превышающих на четыре порядка величины, указанные на рис. 7.

Обычно тепловые нейтроны получают расщеплением и последующим замедлением, т. е. в ядерном реакторе. Получить стационарный поток, превышающий 10^{15} см$^{-2}$ практически невозможно из-за ограничений, связанных с отводом тепла. При использовании горячих или холодных источников максвелловский спектр нейтронов может смещаться в сторону больших или меньших длин волн (см. рис. 7). Импульсные источники нейтронов могут создавать больший пиковый поток. Если импульсная структура нейтронного пучка после замедления сохраняется, то на таких источниках предпочтительно проводить время-пролетные варианты эксперимента, поскольку соответствующий поток на образце больше, чем средний. Другие способы получения нейтронов осно-

ваны на использовании заряженных частиц от ускорителей (расщепление). В настоящее время существует большое количество разнообразных источников расщепления. Планируется получение потоков в импульсе $\sim 10^{16}$ $см^{-2}$ (для детального ознакомления см. [225]).

Регистрация рассеянного излучения помимо использования пленочных методов основывается на схемах электронного счета с применением газовых или твердотельных детекторов. Для регистрации рентгеновских лучей применяются газонаполненные пропорциональные и твердотельные сцинтилляционные счетчики, основанные на явлении ионизации газа или возбуждении сцинтилляционных фотонов, соответствующих квантам. Разрешение по энергиям в обоих типах детекторов невелико, обычно ~ 20 % в области 10 кэВ для газовых детекторов и ~ 50 % для сцинтилляционных детекторов. Твердотельные детекторы, основанные на создании электрон-дырочных пар в примесных (Ge или Si с Li) или собственных полупроводниках, обладают теоретическим разрешением ~ 1 % при 10 кэВ, а реально — около 200 эВ.

Другим важным аспектом многих экспериментов является пространственное разрешение больших детекторов. В одномерных позиционно-чувствительных (координатных) детекторах с разрешением ~ 30 мкм применяется высокоомная анодная проволока. Высота пиков и формы импульсов анализируются в зависимости от положения регистрируемого импульса. В двумерных газовых детекторах рентгеновских лучей применяют сетки из взаимно перпендикулярных проволочек и электронную технику для локализации регистрируемого акта (см. например, [103]). Одновременное измерение рассеяния в пределах большого телесного угла особо важно при изучении слабого рассеяния, а также при исследовании кинетики.

Нейтроны можно детектировать только после того, как они вступят в ядерную реакцию, приводящую к излучению заряженных частиц или γ-лучей. Поскольку размеры пучка при нейтронном рассеянии значительно больше, чем при рентгеновском, то можно использовать без потери в разрешении большое количество отдельных детекторов (и с время-пролетным разрешением, т. е. энергетическим разрешением для любого желаемого детектора). Для дифракционных исследований были разработаны координатные детекторы: плоские — для малоуглового рассеяния, изогнутые — для исследования порошковых дифракционных картин.

3. БРЭГГОВСКИЕ ОТРАЖЕНИЯ И ИХ ОКРЕСТНОСТИ

Рассеяние от реальных кристаллов может происходить в любой точке обратного пространства, но брэгговские максимумы, хотя и модифицированные, будут сохранять свои основные черты, пока будет существовать средняя решетка. Дифракционная картина после всех инструментальных поправок отражает распределение рассеивающего материала внутри усредненной элементарной ячейки вещества и из анализа брэгговских рефлексов можно определить координаты атомов (положение центров рассеивающих объектов) и распределение длин рассеяния по плотности электронов для рентгеновских лучей, ядер и магнитных моментов для нейтронов [131, 187, 215]. Для разных фаз, имеющихся в образце, характерны различные наборы брэгговских отражений, поэтому дифракционные методы весьма существенны для исследования фазовых диаграмм и фазовых переходов. Ориентационное распределение брэгговских отражений при рассеянии поликристаллическими образцами позволяет выявлять текстуру этих образцов (см. например, [14]).

3.1. СМЕЩЕНИЕ ОТРАЖЕНИЙ

Изменение положений отражений могут быть обусловлены остаточными напряжениями в массивных образцах, искажениями определенных кристаллографических плоскостей [41, 211, 215] или изменениями параметра решетки, зависящими от легирования или концентрации дефектов. В то время, как изменение параметра решетки одинаково влияет на все кристаллографически эквивалентные брэгговские отражения, легирование или дефекты

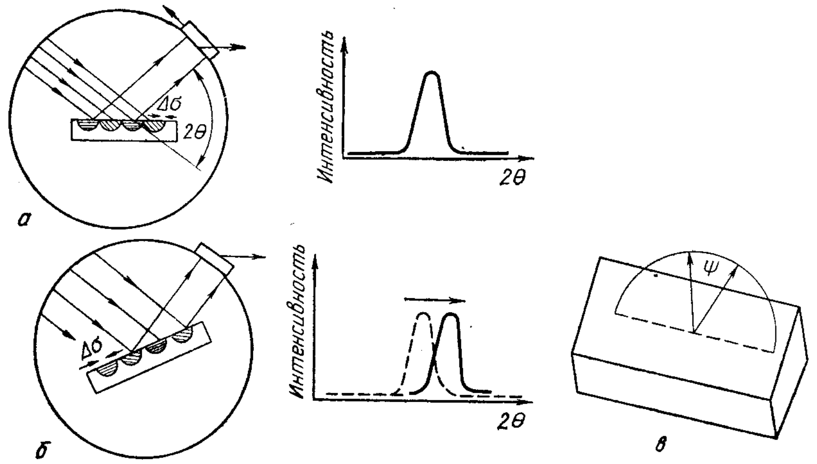


Рис. 8. Измерение с помощью рентгеновского дифрактометра остаточных напряжений Δσ поверхностного слоя, подвергнутого сжимающему напряжению: *а* — закон Брэггов выполняется для плоскостей решетки, параллельных поверхности. Эти плоскости находятся на больших расстояниях друг от друга, чем в состоянии, свободном от напряжения (эффект Пуассона). Расстояние между ними определяется по положению брэгговского пика; *б* — образец наклонен и теперь другие зерна содержат плоскости, находящиеся в положении брэгговского рассеяния. Так как эти плоскости расположены более близко к нормалям к сжимающим напряжениям, расстояние между ними меньше, чем в предыдущем случае, и брэгговское отражение смещается в сторону больших углов; *в* — направление измеряемого напряжения зависит от угла наклона образца

могут приводить к различным смещениям отражений в зависимости от ориентации отражающих плоскостей относительно преимущественного направления искажений. На рис. 8 это проиллюстрировано для поликристалла, поверхность которого подвергнута сжатию. Комбинация остаточных и приложенных напряжений определяет несущую способность распределения деформации в образце. Рентгеновские методы в данной области привлекают наибольшее внимание исследователей [14, 46] и в последнем обзоре Джеймса и Коена [109] приведено детальное описание их практического применения.

Градиенты постоянных решеток могут наблюдаться также в диффузионных парах, например, когда отжигается образец, на который нанесено покрытие. Неразрушающий анализ таких диффузионных профилей с помощью рентгеновской дифрактометрии основан на аналогичных идеях, он подробно описан в обзорах [107, 145].

Дифракция нейтронов усредняется по большому объему и имеет большую чувствительность по отношению к легким элементам, поэтому она может быть полезна для исследований параметров решетки фаз, содержание которых невелико (выделений, включений).

3.2. УШИРЕНИЕ ОТРАЖЕНИЙ

В разделе 2.1 мы уже отмечали уширение, обусловленное размером образца, которое может играть роль при изучении порошков [уравнение (1)]. Однако в массивных образцах этим уширением можно пренебречь и записать сечение брэгговского рассеяния в виде дельта-функции. Следовательно, для хорошо сколлимированного рентгеновского пучка характеристического излучения ширина брэгговского отражения должна была бы соответствовать естественной ширине линии, которая определяется законом Брэггов

$$\Delta (2\theta) = 2 (\Delta\lambda/\lambda) \operatorname{tg} \theta. \qquad (26)$$

При $\Delta\lambda/\lambda \approx 5 \cdot 10^{-4}$ величина $\Delta (2\theta)$ составляет несколько угловых секунд при $2\theta = 30°$, но резко увеличивается при $\theta \to 90°$, и уравнение (26) можно использовать для больших совершенных кристаллов. Но довольно часто брэгговские отражения являются гораздо более широкими (несколько минут при средних брэгговских углах), и только кристаллы с такой *мозаичностью* будут, действительно, соответствовать предсказаниям кинематической теории, если судить по их интегральной отражательной способности (которая должна быть $\sim |F_s|^2$). Согласно [49, 110, 228], кинематическая теория справедлива для идеального мозаичного кристалла, состоящего из малых совершенных доменов, наклоненных друг относительно друга на малые углы (в несколько минут). Согласно этому представлению влияние многократного когерентного отражения одного и того же пучка может быть сведено к плоскостям только одного *блока мозаики* и им, в конце концов, можно пренебречь (т. е. первичная экстинкция при этом роли не играет). Из динамической теории дифракции следует (см. гл. 3), что соответствующий такой ситуации размер блоков зависит от длины волны. Поскольку длина экстинкции (для брэгговского отражения) пропорциональна $(\lambda\,|F_s|)^{-1/2}$ образец данной толщины или мозаичности с уменьшением длины волны будет приближаться к идеальному мозаичному кристаллу.

Мозаичность в реальных кристаллах является просто формальным представлением для описания уширения отражения, которое на самом деле может быть вызвано различными дефектами, например, дислокациями. Что касается кристаллов, содержащих дислокации, то в связи с брэгговскими отражениями возникает противоречие, так как из уравнения (12) и последующего обсуждения следует, что дислокации приводят к исчезновению брэгговских отражений, поскольку их деформационные поля уменьшаются как $(r')^{-1}$. Однако это справедливо только для хаотического распределения дислокаций в большом кристалле.

Как показано в [217], хаотическое распределение является не самой подходящей моделью для расчета уширения рентгеновских линий или упругой энергии. Для более реального вычисления уширений линий и профиля отражения с помощью кинематической теории было использовано так называемое ограниченно хаотическое распределение дислокаций [218, 219]. Ширина линии $\Delta\vec{k}$ пропорциональна $g_{hkl}\rho_d^{1/2} \ln M_e$. Здесь ρ_d — плотность дислокаций; M_e — параметр, влияющий на форму линии, определяемый как $M_e = \rho_d^{1/2} R_e$, где R_e — эффективный внешний радиус вырезаемой области, в пределах которой допускается хаотическое расположение дислокаций. За пределами этого расстояния дальнодействующие напряжения компенсируют друг друга [207].

Для определения смещений вокруг дефектов может быть полезен анализ статического фактора Дебая—Валлера. Для разбавленного сплава ($c \ll 1$) уравнение (12) упрощается [52, 119, 206]:

$$M = c \sum_n [1 - \cos (2\pi\vec{k} \cdot \vec{u}_n)] \qquad (27)$$

или даже $2M = c \sum_n (2\pi\vec{k} \cdot \vec{u}_n)^2$, если $|\vec{k} \cdot \vec{u}_n| \ll 1$. Здесь $\vec{u}_n$ — смещения, вызванные дефектом, находящимся в начале отсчета, и суммирование ведется по всем ячейкам. В мартенсите, где растворенный по механизму внедрения углерод вызывает тетрагональное искажение, естественно ожидать, что M_{002} будет отличаться от $M_{200,\,020}$ и $\ln (2I_{002}/I_{200,\,020}) = 2M_{002} - 2M_{200,\,020}$. В работе [29] оценили такое соотношение интенсивностей (рентгеновских лучей) в случае мартенсита, образовавшегося в закален-

ном мелкозернистом сплаве Fe — 18 % (по массе) Ni — (0,9/1,15) % C. Подобное исследование кубического NbH_x было выполнено в работах [141, 142], где было получено $u_1 = (0,100 \pm \pm 0,007)$ Å, если H занимает тетраэдрические позиции; эта величина довольно близка к полученным теоретически оценкам с использованием теории решеток.

Результаты рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей в Cu_3Au выше и ниже T_c (температуры дальнего упорядочения) показали сильное увеличение $2M$ при приближении к T_c [13]. Из разницы в соотношении интенсивностей основных и сверхструктурных (диффузных) отражений были вычислены индивидуальные среднеквадратичные смещения Au и Cu [на основе применения уравнения (27) для M] и были обнаружены большие смещения Au вблизи T_c. Из анализа многочисленной информации, включая дисперсионные кривые фононов вблизи T_c, авторы [26] пришли к заключению, что эти смещения являются статическими и связаны с высокой плотностью вблизи этого перехода первого рода антифазных границ внутри больших областей с дальним порядком.

3.3. ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ ВБЛИЗИ БРЭГГОВСКИХ ОТРАЖЕНИЙ

Теперь мы вернемся к сечению рассеяния, формально описываемому уравнением (11), т. е. к непрерывному рассеянию при $\vec{k} \neq \vec{g}$. Общего аналитического решения этого уравнения не существует, и для получения удобных для использования выражений вводятся различные приближения.

Как показано в разделе 2.4, в кристалле всегда имеются тепловые колебания (фононы), их влияние на брэгговскую интенсивность обычно входят в фактор Дебая—Валлера. Диффузная интенсивность называется тепловым диффузным рассеянием (ТДР), оно широко исследуется (например, [11, 110, 215, 224]). ТДР существует при всех значениях $\vec{k}$, но особенно заметно вблизи узлов обратной решетки. Это справедливо и для статических смещений, но имеется несколько существенных различий, связанных с симметрией диффузного рассеяния в обратном пространстве. Теория диффузного рассеяния от точечных дефектов и кластеров была разработана Кривоглазом [51, 52, 119, 205]. Для малых концентраций дефектов c для сечения диффузного рассеяния из уравнений (6) и (11) получаем

$$(d\sigma/d\Omega)_d = cN\,|F(\vec{k})|^2, \tag{28}$$

где

$$F(\vec{k}) = \Delta f_B + f_A \sum_n \exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_n^{\,a})\,[\exp(2 - \pi i\vec{k}\cdot\vec{u}_{0n}) - 1]; \tag{29}$$

$\vec{u}_{0n}$ — смещение в узле n, обусловленное одним дефектом в начале координат; $\vec{r}_n^{\,a}$ — вектор положения атома в узле n; Δf_B и f_A —

«длины рассеяния» дефекта и матричного атома (для простоты рассматривается один атом на ячейку), включающие в себя тепловой и статический фактор Дебая—Валлера. Величина Δf_B зависит от вида дефекта (например, в [52]):

$$\Delta f_B = \begin{cases} f_1 \exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_1) & \text{для примеси внедрения,} \\ f_B - f_A & \text{для примеси замещения,} \\ -f_A & \text{для вакансии} \\ f_A\,[2\cos(2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}_1) - 1] & \text{для расщепленной собственной межузельной пары,} \end{cases} \tag{30}$$

где $\vec{r}_1$ — положение межузельного атома или одного из атомов межузельной пары. При значениях $\vec{k}$, близких к брэгговскому отражению ($\vec{k} = \vec{g} + \vec{s}$, $s \ll g$), а также для любого $\vec{k}$ при $|2\pi\vec{k} \times \times \vec{u}_{0n}| \ll 1$ уравнение (29) имеет вид

$$F(\vec{k}) = \Delta f_B + 2\pi i f_A \vec{k} \sum_m \vec{u}_{0n} \exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_n^{\,a}) \tag{31}$$

и, наконец, для случая $s \ll g$, Δf_B пренебрежимо мало (*рассеяние Хуанга*):

$$(d\sigma/d\Omega)_{Hd} = cNf_A^2\,|2\pi\vec{g}\cdot\vec{u}(\vec{k})|^2, \tag{32}$$

где

$$\vec{u}(\vec{k}) = \sum_n \vec{u}_{0n}\exp(-2\pi_i\vec{k}\cdot\vec{r}_n^{\,a}) \approx \frac{1}{V_c}\int \vec{u}_0(\vec{r})\exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r})\,d^3\vec{r}. \tag{33}$$

Смещение $\vec{u}$ обычно определяют из статики решетки, рассматривая смещения атомов под действием сил вокруг дефекта [53]. На больших расстояниях от дефекта асимптотическое поведение смещений дается континуальной теорией

$$\vec{u}_0(\vec{r}) \backsim (1/r^2)(\vec{r}/r). \tag{34}$$

(Для изотропных материалов коэффициент пропорциональности равен $\Delta V/4\pi$, где ΔV — изменение объема на дефект в бесконечной среде.) Таким образом, дальнодействующее поле смещений всегда центросимметрично и Фурье-трансформанту можно записать в виде [$\vec{u}(\vec{k})$ в обратном пространстве является периодической, и только $\vec{s} = \vec{k} - \vec{g}$ является параметром]

$$\vec{u}(\vec{k}) = \vec{u}(\vec{s}) = \frac{i}{sV_c}\,S(\hat{s})\cdot[P\cdot\hat{s}]. \tag{35}$$

Здесь S — тензор, содержащий комбинации упругих постоянных, зависящий от ориентации $\hat{s}$ (единичного вектора в направлении $\vec{s}$).

Тензор P — дипольный силовой тензор дефекта (см. например, [52,189]) с элементами:

$$P_{jk} = P_{kj} = \sum_n p_{jn} x_{kn}, \tag{36}$$

где p_{jn} — компоненты сил $\vec{p}_n$; x_{kn} — компоненты векторов положений $\vec{r}_n$. Заметим, что изменение объема, обусловленное дефектами, пропорционально шпуру P, и изменение параметра решетки $\Delta a/a$ для кубического кристалла с упругими константами C_{11}, C_{12} можно получить из

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta a}{a} = \frac{c}{V_c}\,\frac{\mathrm{Sp}P}{C_{11}+2C_{12}}. \tag{37}$$

Уравнение (37) справедливо для изотропных и анизотропных дефектов при условии отсутствия преимущественного ориентационного расположения последних относительно одной из кубических осей [169].

Подставляя (35) в (32), получим интенсивность рассеяния Хуанга

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Hd} = \frac{cN}{V_c^2} f_A^2 \left(\frac{g}{s}\right)^2 |2\pi\vec{g}\{\mathrm{S}(\hat{s})[\mathrm{P}\cdot\hat{s}]\}|^2. \tag{38}$$

Мы видим, что рассеяние Хуанга имеет такую же общую зависимость от $\vec{k}$, что и ТДР первого порядка при $\vec{k} \to \vec{g}$ и, в частности, инверсионную симметрию вокруг $\vec{g}$, но распределение интенсивности вокруг узла обратной решетки иное, поскольку интенсивность зависит от $\vec{g}\cdot\vec{u}(\vec{s})$. Например, изотропный дефект с тремя равными взаимно перпендикулярными парными силами P_0 в изотропном кубическом кристалле имеет

$$\vec{u}(\vec{s}) = iP_0\vec{s}/s^2 V_c C_{11} \tag{39}$$

и, как следует из уравнения (32), для $\vec{s}$, перпендикулярного $\vec{k} \approx \vec{g}$, существует плоскость нулевой интенсивности. На рис. 9, *а* проиллюстрирован такой случай. Показаны тензор парных сил, конфигурация дефекта и линии равной интенсивности в обратном пространстве. На рис. 9, *б—г* иллюстрируются некоторые другие случаи, когда дефект имеет преимущественные оси («анизотропный» дефект в изотропной матрице). Так как оси дефекта могут быть ориентированы вдоль нескольких кристаллографически эквивалентных направлений, сечение рассеяния [уравнение (32) или (39)] должно быть усреднено по всем этим ориентациям. Поскольку ориентация плоскости нулевой интенсивности определяется осью дефекта, такие плоскости обычно будут вырождаться в линию равной интенсивности или полностью исчезать, как показано на рис. 10. Изоинтенсивные поверхности в анизотропных

кристаллах выглядят деформированными и развернутыми, но могут также появляться и дополнительные плоскости нулевой интенсивности [52].

Поскольку сечение рассеяния Хуанга пропорционально квадрату дипольного тензора [уравнение (38)], внедренные атомы будут рассеивать значительно интенсивнее, чем вакансии (например, для Cu соответствующее отношение превышает 20). Следовательно, исследование рассеяния Хуанга в образце, содержащем пары Френкеля, дает информацию преимущественно об атомах внедрения. В ряде экспериментов с монокристаллами Al и Cu, облученными электронами, проанализировано рассеяние Хуанга от облученных и ступенчато отожженных образцов в рамках представлений об индивидуальных дефектах и их кластерах [57, 58]. Образование кластеров приводит к увеличению рассеяния Хуанга (пропорционально количеству дефектов в кластерах, если суперпозиция дипольных сил линейна, см. уравнение [38]). Кластеры внедрения в Al ($z \approx 3$), облученном быстрыми нейтронами при низких температурах (4,6 K), были исследованы в работе [96], где сравнивали рассеяние Хуанга от этих образцов с рассеянием

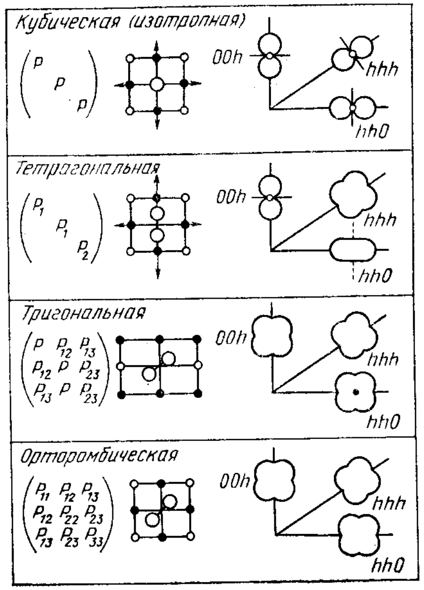
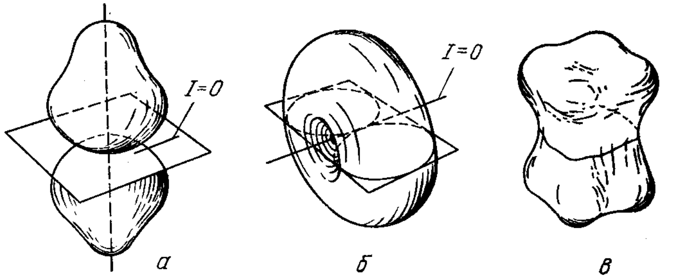


Рис. 9. Схематическое изображение контуров равной интенсивности для дефектов различной симметрии, усредненное по возможным ориентациям дефектов [168]



10. Типы поверхностей равной интеснивности в обратном пространстве:
а — двухкапельная с поверхностью нулевой интенсивности; *б* — яблокообразная с линией нулевой интенсивности; *в* — однопузырьковая [205]

одиночными дефектами после облучения электронами. Анализ позволил получить дополнительную информацию о размерах каскадов смещения (радиус ~50 Å), числе дефектов в каскаде(~200), перекрытии при больших дозах облучения и поведении при отжиге.

Сильные искажения, появление которых можно ожидать в случае кластеров из дефектов, сужают область применимости приближения Хуанга. Это можно видеть на примере Al, облученного нейтронами, а также при образовании кластеров в процессе возврата в Al и Cu, облученных электронами [57, 58]. На рис. 11 приведены соответствующие данные для Al. Зависимость s^{-4} при несколько больших s следует из теории сильно искажающих дефектов (приближение Стокса—Вильсона, см. например, [52]). Этот тип рассеяния проявлятся в том случае, если близко расположенные рассеивающие центры приводят к большим фазовым сдвигам [т. е. $2M$ становится очень большим, см. уравнения (10) и (12)]. Так называемое асимптотическое рассеяние искажениями имеет вид

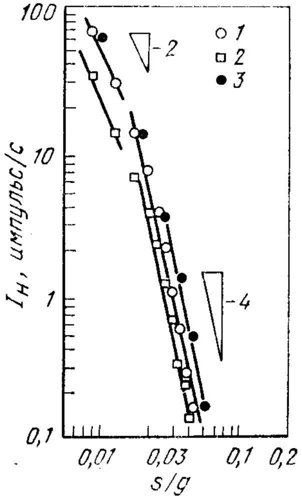


Рис. 11. Симметричная часть (усредненная по $+s$ и $-s$) интенсивности рассеяния облученного электронами Al после отжига при 130 K, измеренная вблизи отражений (400):
1 — Al I ($5\cdot10^{-4}$ пар Френкеля), $\vec{k}$ параллелен ⟨100⟩; 2 — Al II ($3\cdot10^{-4}$), $\vec{k}$ параллелен ⟨100⟩; 3 — Al I, параллелен ⟨1$\bar{1}$0⟩ [57]

$$(d\sigma/d\Omega)_{Ad} = \frac{cN}{V_c^2} f_A^2 \frac{|P||\vec{g}|}{s^4} \Phi(\hat{s}) \qquad (40)$$

и линейно зависит от модуля тензора парных сил P и от g в отличие от квадратичной зависимости рассеяния Хуанга [уравнение (37)].

Сравнимые значения ТДР и рассеяния Хуанга точечными дефектами дают основания полагать, что в случае рентгеновских лучей следовало бы работать при низких температурах. Однако это не всегда возможно, поскольку дефекты при этом могут находиться в состоянии, не представляющим никакого интереса. В работах [139, 140] показано, что рассеяние Хуанга от H в Nb и Ta можно исследовать при комнатной температуре (когда растворимость в о. ц. к. α-фазе достаточно велика) и что после введения соответствующих поправок, особенно на статический фактор Дебая—Валлера, полученный результат можно интерпретировать, как обусловленный рассеянием одиночными дефектами вплоть до удивительно высоких концентраций H в Ta (11 % H/Ta [139]). Дальнодействующие поля напряжений в обеих системах обнаруживают кубическую симметрию (с возможной анизотропией <7 %), т. е. искажения, вызванные атомами H, занимающими тетраэдрические позиции, на больших расстояниях изотропны. Тензор парных сил P_{ij} равен δ_{ij} (3,37 ± 0,1) эВ для H в Nb и δ_{ij} (3,36 ± 0,16) эВ для H в Ta. Эти величины представляются более надежными, чем полученные другими методами.

Когда ТДР можно выделить, для исследования рассеяния Хуанга могут быть более пригодны нейтроны, если некогерентное рассеяние и поглощение на слишком велики [22].

4. РАССЕЯНИЕ МЕЖДУ ПИКАМИ БРЭГГА

Если мы теперь расширим область интересующих нас значений $\vec{k}$ и рассмотрим интенсивность на некотором расстоянии от брэгговских отражений данной структуры, то обнаружим диффузную интенсивность от ТДР и диффузное рассеяние из-за статических смещений, если в образце имеются дефекты. Это рассеяние (иногда называемое структурным диффузным рассеянием или же «межрефлексным» рассеянием) особенно чувствительно к симметрии смещений в непосредственной близости от дефекта и может помочь в подтверждении (или исключении) конкретных моделей. Кроме «позиционного» беспорядка в сплавах существует еще и «композиционный беспорядок». В то время как брэгговские рефлексы определяются просто средним структурным фактором элементарной ячейки, диффузное рассеяние отражает отклонения от хаотического расположения (ближний порядок или образование кластеров). Таким образом, в сплавах можно исследовать основные взаимодействия. И наконец, при упорядочении (химическом или магнитном) или фазовых превращениях (путем диффузионных или сдвиговых смещений атомов) могут появляться новые брэгговские пики.

Экспериментальные требования для изучения диффузного рассеяния между брэгговскими пиками несколько отличаются от изложенных в разделе 3. Там было желательно очень хорошее разрешение вблизи брэгговских пиков. В данном случае, поскольку слабые интенсивности должны быть зарегистрированы в широком интервале $\vec{k}$, требования к разрешению могут быть ослаблены в пользу повышения интенсивности; при этом предпочтительнее одновременное наблюдение при разных $\vec{k}$. Поэтому везде, где возможно, используются многодетекторные конструкции, координатные детекторы или пленки (для оценки диффузного рассеяния и все еще в качестве важного инструмента для исследования фазовых превращений).

4.1. РАССЕЯНИЕ ЗА СЧЕТ СМЕЩЕНИЙ

Диффузное рассеяние для $\vec{k}$, находящихся не слишком близко к брэгговским отражениям, зависит от смещений атомов в непосредственной близости от дефекта. Если мы оставим в силе ограничение о разбавленном растворе $c \ll 1$, то уравнение (28) еще будет

выполняться при значениях $F(\vec{k})$, удовлетворяющих (29). Но уравнение (31) может быть справедливым для всех смещений, и мы запишем

$$F(\vec{k}) = \Delta f_B + f_A \sum_n \exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_n^a) \exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{u}_{0n} - 1 + 2\pi i\vec{k}\cdot\vec{u}_{0n}] - 2\pi i f_A \vec{k}\cdot\vec{u}(\vec{k}). \quad (41)$$

Таким образом, если существуют какие-нибудь значения $\vec{u}_{0n}$ слишком большие, чтобы можно было разложить экспоненту, то они должны учитываться во втором члене уравнения (41). Если $|\vec{k}\cdot\vec{u}_{0n}| \ll 1$, то уравнение (41) сводится к (31). Значения $\vec{u}_{0n}$ можно получить из статики решетки (см. например, [53]). Предполагается, что семейство (виртуальных) сил (называемых *силами Мацубары—Канзаки*) приложены к окружающим дефект атомами, вызывая смещения $\vec{u}_{0n}$, которые можно описать в рамках гармонического приближения, т. е. используя динамическую матрицу идеального бездефектного кристалла. В обратном пространстве имеем

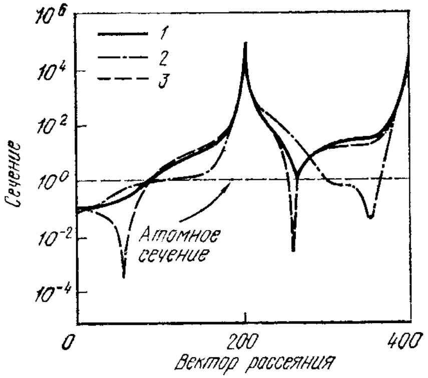


Рис. 12. Расчетные сечения диффузионного рассеяния межузельными атомами в Al [98]:
1 — гантельная конфигурации ⟨100⟩;
2 — тетраэдрическая конфигурация;
3 — октаэдрическая конфигурация

$$\vec{f}(\vec{k}) = \Phi(\vec{k})\vec{u}(\vec{k}), \quad (42)$$

где $\vec{f}(\vec{k})$ — Фурье-трансформанта виртуальных сил $\vec{f}_{0n}$, а $\Phi(\vec{k})$, динамическая матрица (обратная Фурье-трансформанта решеточной функции Грина), содержит комбинации квадратов фононных частот. В симметричном направлениии $\Phi(\vec{k})$ может быть выражена через частоты трех фононных ветвей ν_L^2 и ν_{T1}^2, ν_{T2}^2. Переход к континуальной теории ($\nu^2 \propto g^2$) уже упоминался в разделе 3.3. Хотя реальные смещения иногда могут представлять большой интерес, понятие о виртуальных силах имеет то преимущество, что оно дает более быстро сходящийся метод для оценки рассеяния модельными дефектами, так как рассмотрение соответствующих сил можно ограничить непосредственным окружением дефекта [15, 180]. В работе [60] вычислено сечение рассеяния для гантельной конфигурации межузельных атомов в г. ц. к. металлах (основанное на величинах для Cu [192]) и предсказана весьма ярко выраженная структура диффузного рассеяния между брэгговскими пиками (и локализованные фононные моды). На рис. 12

показана зависимость диффузного рассеяния между брэгговскими пиками от деталей поля смещения вблизи дефектов. Эксперименты с рентгеновскими лучами впервые были выполнены на облученном электронами Al [98], а затем на Cu [99]. Эти эксперименты ясно подтвердили гантельную конфигурацию в направлении ⟨100⟩ (см. гл. 20 для дальнейшего обсуждения результатов).

Исследования рассеяния за счет смещений с помощью нейтронов описаны в недавнем обзоре [15]. Хотя интенсивность падающего пучка много меньше, чем в случае рентгеновских лучей, эксперименты вполне выполнимы; а энергетический анализ, вы-

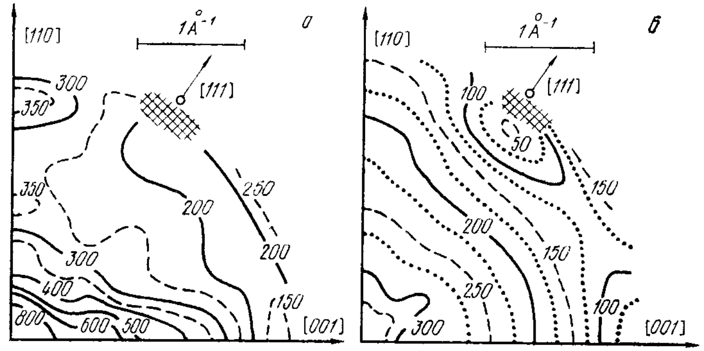


Рис. 13. Линии равного сечения упругого диффузного рассеяния (мбарн/ср на атом Cu) для Al — 0,8 (ат.) Cu в плоскости (1$\bar{1}$0) обратной решетки при температуре 300 (*а*) и 800 К (*б*). Данные в заштрихованных областях опущены. Шкала: 1 Å^{-1} = $2\pi\vec{k}$ [15]

полняемый обычно с прерывателем, позволяет расширить область измерений диффузного рассеяния до более высоких температур. Таким образом исследовались разбавленные сплавы с малым сечением некогерентного рассеяния (Al, Nb, Pb — наиболее благоприятные растворители). На рис. 13 показаны контуры диффузного упругого рассеяния для монокристалла Al — 0,8 % (ат.) Cu. В то время, как по рассеянию при 300 К можно говорить о признаках выделений, результаты, полученные при 800 К, свидетельствуют о хаотическом распределении дефектов, вносящих слабые искажения.

На рис. 14 показаны сечения рассеяния вдоль трех основных направлений симметрии и сравнение со значениями, вычисленными на основе модели виртуальных радиальных сил, действующих на ближайших соседей и соседей из следующей координационной сферы, растворенной по типу замещения Cu. Поскольку величина тензора дипольных сил определяется изменением параметра решетки, а *c* известно, то никаких подгоночных параметров в модели ближайших соседей не остается, и силы f_0 должны быть равны —4,22·10^{-10} Н и направлены к атому Cu (сжатие решетки).

Для этой и любой другой модели с центросимметричными силами (инверсионной симметрией) рассеяние из-за искажений дблжно быть нулевым посередине между брэгговскими отражениями.

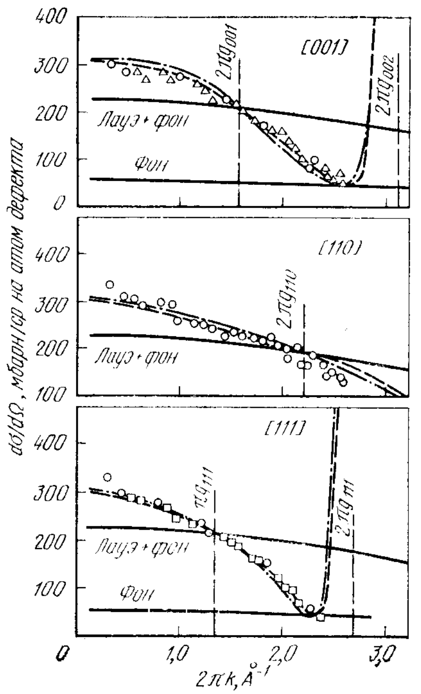


Рис. 14. Сравнение измеренных сечений упругого диффузного рассеяния от Al — 0,8 % (ат.) Cu при 800 К с результатами модельных расчетов: ——— — (Лауэ + фон), ожидаемая зависимость случая, когда статических смещений решетки нет (но включает фактор Дебая—Валлера); — — — — модель с силами, приложенными только к ближайшим соседям; —·—· «лучшая подгонка» с силами f_1 и f_2, действующими на ближайших и на следующих за ближайшими соседей ($f_2/f_1 = -0{,}2^{+0,2}_{-0,1}$) [15]

Таким образом, для центросимметричного дефекта в этих особых положениях получаем именно вклад в диффузное рассеяние, связанный с Δf_B [см. уравнение (4)]. На рис. 14 показано, что для Cu в Al инверсионная симметрия полностью соответствует полученным результатам. Учет сил, приложенных только к ближайшим соседям, дает вполне удовлетворительное соответствие. Детальный анализ наклона вблизи $\vec{k} = \vec{g}/2$ приводит, как показано на рисунке, к наилучшей подгонке. Разные знаки радиальных сил f_1 и f_2 не противоречат осциллирующему характеру эффективного потенциала взаимодействия в Al (см. гл. 6).

Для вычисления сечения диффузного упругого рассеяния Mg в Al использовали теорию псевдопотенциалов и получили хорошее согласие с результатами нейтронного рассеяния при 720 К (Al — 3,2 % (ат.) Mg) вдоль оси [110] [216]. Простые модели виртуальных сил в этом случае оказались несостоятельными также, как и для Al—Zn и даже для Al—Mn (см. [15]). Другое осложнение возникает при изучении Pb—Bi. Кристаллы сплава с 2 и 4 % Bi (и чистый Pb) исследовались с помощью нейтронов [15]. При $\vec{k} = \vec{g}_{220}/2$ был обнаружен неожиданный пик, который не может быть связан с ближним порядком, так как подобный пик должен был бы находиться тогда и на расстоянии $\vec{g}_{111}$ от $\vec{g}_{220}/2$, т. е. при $\vec{g}_{200}/2$. Если же он связан со смещением, то инверсионная симметрия, которую интуитивно следовало бы ожидать

в случае растворенного по типу замещения атома, должна быть нарушена. Предложенная модель исходит из предположения, что равные внешние силы приложены ко всем ближайшим соседям, а три дополнительные силы растягивают в сторону три ближайших к атому Bi соседа, находящихся в одной плоскости (расширение правила 8—N).

Диффузное упругое рассеяние нейтронов в растворах внедрения водорода в ниобии (вместо Н использовался дейтерий, поскольку Н имеет очень большое сечение некогерентного рассеяния) также выявляет кубическую симметрию поля смещений (ср. приведенные выше результаты рассеяния Хуанга, разд. 3.3 и [15]).

4.2. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК[1]

До сих пор мы рассматривали разбавленные растворы дефектов и предполагали хаотическое их распределение. Этот подход давал простые законы рассеяния и был вполне достаточен для многих случаев. Однако в концентрированных твердых растворах представление об одиночном дефекте сохранить довольно трудно, и если существуют какие-либо отклонения от хаотического распределения по узлам решетки различных рассеивающих центров, т. е. имеется ближний порядок, то наблюдаются дополнительные эффекты рассеяния.

Много работ посвящено бинарным сплавам замещения. Если пренебречь позиционным беспорядком, то уравнение (28) для диффузного рассеяния (т. е. для $\vec{k} \neq \vec{g}$) бинарным сплавом A—B концентрации $c = c_B$ можно записать [119]

$$(d\sigma/d\Omega)_{БП} = N\,|c(\vec{k})|^2\,(f_B - f_A)^2. \qquad (43)$$

Мы рассматриваем сплав только с одной подрешеткой. Более общие выражения для случая нескольких подрешеток, существенные для ближнего порядка (БП) в интерметаллических соединениях, водорода в металлах, нестехиометрических соединениях и т. д., даны, например, в [15, 100]. Обсуждение вопросов, касающихся тройных сплавов, смотри в работах [32, 54]. В уравнении (43) факторы Дебая—Валлера снова включены в длины рассеяния f_A, f_B. Член $|c(\vec{k})|^2$ содержит Фурье-трансформанту композиционных флуктуаций (компонента B):

$$c(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n (c_{Bn} - c_B)\exp(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}_n), \qquad (44)$$

а c_{Bn} определяется также, как в уравнении (4) и равна 1, если атом B присутствует в узле n или нулю в противоположном случае. В предельном случае малых концентраций $N|c(\vec{k})|^2 \to$ NC,

[1] См. гл. 8.

как в уравнении (28). Для хаотического распределения атомов B произвольной концентрации $N|c(\vec{k})|^2 \to Nc(1-c)$, и уравнение (43) тогда дает хорошо известное монотонное лауэвское рассеяние $\infty(1-c)(f_A - f_B)^2$. Для теории сплавов случаи отклонения от хаотического распределения являются, безусловно, более интересными. Если бы смещениями можно было пренебречь, то $|c(\vec{k})|^2$ можно было бы получить непосредственно из измерений диффузного рассеяния, но довольно часто смещения необходимо учитывать.

На рис. 15 показан классический экспериментальный результат [152] исследования с помощью нейтронов поликристаллического образца Cu — 47,5 % (ат.) Ni. Здесь использована уни-

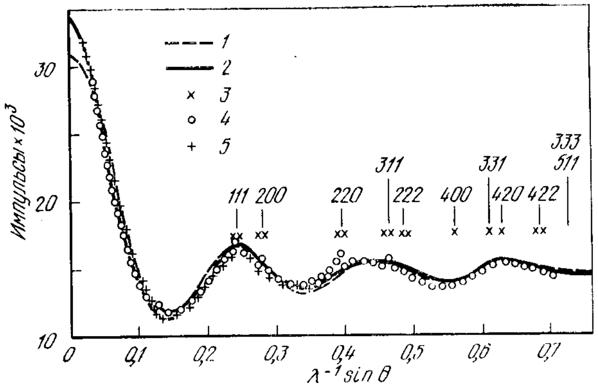


Рис. 15. Диффузное рассеяние нейтронов от поликристалла Cu — 47,5 % (ат.) Ni, охлажденного с печью от 1021 °C. Отмечены положения брэгговских отражений [152]: *1* — (только α_1) результат подгонки с общим параметром БП; *2* — (все α и β) улучшенной подгонки; *3* — длина волны нейтронов $\lambda = 1{,}951$ Å; *4* — $\lambda = 1{,}024$ Å

кальная возможность которую предоставляют нейтроны. Некоторые изотопы (см. 2.2) характеризуются отрицательной длиной рассеяния и для одного (или нескольких, если изменять изотопный состав компонентов сплава) химического состава бинарного сплава можно получить «сплав с нулевой матрицей» со средней длиной рассеяния $\bar{f} = 0$. Это устраняет брэгговские пики, которые в случае поликристаллов существенно ограничивают возможности анализа диффузного рассеяния. В работе [152] исследовался сплав, содержащий природную Cu и Ni, обогащенный до 99 % ^{62}Ni. На рис. 15 видны лишь слабые брэгговские отражения, но весьма заметная модуляция диффузного рассеяния свидетельствует о нехаотическом распределении легирующих элементов по узлам г. ц. к. решетки.

Обычно ближний порядок (БП) описывают с помощью параметров Уоррена—Коули α_{0n} [40, 187]. Они связаны с $|c(\vec{k})|^2$ следующим образом:

$$|c(\vec{k})|^2 = c(1-c)\,\alpha(\vec{k}), \tag{45}$$

где $$\alpha(\vec{k}) = \sum_n \alpha_{0n} \exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r}_{0n}) \tag{46}$$

и α_{0n} определяются через «условные вероятности» P_{0n}^{AB} (показывающие вероятность нахождения атома B в позиции n, если в начале координат находится атом A), P_{0n}^{BB} и т. д. (см. гл. 8):

$$\alpha_{0n} = (P_{0n}^{BB} - c)/(1-c) = (c - P_{0n}^{AB})/c. \tag{47}$$

Очевидно, что $\alpha_{00} = 1$ независимо от состояния БП, а при беспорядочном распределении $\alpha_{0n} \equiv 0$ $(n \neq 0)$. В кубических структурах α_{0n} обычно обозначается в соответствии с обозначением координационной сферы i, или индексами lmn, представляющими комбинации координат в пределах одной сферы.

Для поликристаллического образца диффузное рассеяние, обусловленное БП и усредненное по всем ориентациям, следует из уравнений (43)—(46) [215]:

$$(d\sigma/d\Omega)_{\text{БП}} = Nc(1-c)(f_B - f_A)^2 \sum_i Z_i \alpha_i \frac{\sin \pi k r_i}{\pi k r_i}, \tag{48}$$

где Z_i — число ближайших соседей в i-той сфере радиуса r_i (сумма включает и $i = 0$). Штриховая кривая на рис. 15 соответствует уравнению (48) с подгонкой только α_i ($\alpha_1 = 0{,}131$). Такое соответствие выглядит уже вполне разумным и показывает, что в сплаве происходит образование кластеров с ближним порядком. Согласно уравнению (47) положительное значение α означает большее количество пар BB, чем следовало бы ожидать, исходя из средней концентрации. Такой «отрицательный БП» приводит к уменьшению диффузного рассеяния (относительно рассеяния Лауэ) между брэгговскими положениями и увеличению вблизи брэгговских положений (включая 000, т. е. $\vec{k} = 0$). Для обычного («положительного») БП, когда $\alpha_1 < 0$, справедливо обратное.

Отклонения от простой подгонки α_1, заметные на рис. 15, нельзя объяснить только вкладами большего числа α_i (за исключением значений $\vec{k}$, близких к нулю). Как обсуждалось в разделе 3, из уравнения (38) следует, что смещения из узлов идеальной решетки приводят к появлению рассеяния Хуанга (симметричного вблизи брэгговских отражений и ∞s^{-2}) и рассеянию из-за «размерного эффекта» (антисимметричному вблизи узлов обратной решетки). При исследовании концентрированных сплавов следует учитывать оба этих вклада; при этом анализ даже в приближении малых смещений (см. например, [187, 215]) становится достаточно сложным. В приближении $\exp[-2\pi i\cdot\vec{k}(\vec{u}_{n'})] \approx 1 - 2\pi i\vec{k} \times \times (\vec{u}_n - \vec{u}_{n'})$, пренебрегая членом, описывающим рассеяние Хуанга, [уравнение (32), $\vec{k}$ больше не ограничивается окрест-

ностью брэгговского пика] диффузное рассеяние можно записать в виде [215]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^d = Nc(1-c)(f_B - f_A)^2 \sum (\alpha_i - 2\pi i \beta_i \vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}) \times$$
$$\times \exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}), \tag{49}$$

где i — номер сферы; j — положение в i-той сфере; «коэффициенты размерного эффекта» составляют

$$\beta_i = \frac{f_A}{f_A - f_B}\left(\frac{1-c}{c} + \alpha_i\right)\varepsilon^i_{AA} - \frac{f_B}{f_A - f_B}\left(\frac{c}{1-c} + \alpha_i\right)\varepsilon^i_{BB}, \tag{50}$$

где $\varepsilon^i_{\mu\nu}$ определяется как среднее относительное отклонение расстояния между атомом μ в начале координат и атомом ν в i-той сфере:

$$r_{\mu\nu i} = r^a_i\,(1 + \varepsilon^i_{\mu\nu}). \tag{51}$$

Уравнение (49), усредненное для поликристаллов, использовалось для подгонки данных, приведенных на рис. 15 [152]. «Наилучшая подгонка», показанная сплошной кривой, была получена с девятью подгоночными значениями α_i и коэффициентами размерного эффекта для пяти сфер. В этом случае $\alpha_1 = 0{,}121$ и $\alpha_2 = 0{,}008$, что указывает на наличие преимущественно разнородных ближайших соседей во второй координационной сфере.

В более обширном исследовании [209] изучали сплав Cu—Ni, содержащий 20—80 % Ni, который перед измерением нейтронного рассеяния при комнатной температуре подвергался закалке после достижения термического равновесия при различных температурах.

Линейные поправки на размерный эффект, часто ограничивающиеся ближайшими соседями, также использовались для разделения влияния БП и размерного эффекта на рассеяние монокристаллами. При этом пользовались различной симметрией α- и β-членов в уравнении (49), см. [150, 180, 199], пока в работах [19, 88] не ввели в расчеты вклады второго порядка от размерного эффекта, т. е. начиная с

$$\exp[-2\pi i \vec{k}\cdot(\vec{u}_n - \vec{u}_{n'}) \approx 1 - 2\pi i \vec{k}\cdot(\vec{u}_n - \vec{u}_{n'}) - 2\pi^2[\vec{k}\cdot(\vec{u} - \vec{u}_{n'})]^2. \tag{52}$$

«Приближение Бори—Спакса» полностью описано в последних учебниках (например, [41, 187]) и в обзорах [12, 28]. Общая диффузная интенсивность, разделенная на $Nc(1-c)(f_B - f_A)^2$, в этом приближении может быть записана в виде [187]

$$I_d = I_\alpha + h_1 Q_x + h_2 Q_y + h_3 Q_z + h_1^2 R_x + h_2^2 R_y + h_3^2 R_z +$$
$$+ h_1 h_2 S_{xy} + h_2 h_3 S_{yz} + h_3 h_1 S_{zx}, \tag{53}$$

где I_α — член, описывающий влияние ближнего порядка:

$$I_\alpha = \sum_{l,m,n} \alpha_{lmn} \exp[-2\pi i (h_1 l + h_2 m + h_3 n)] \tag{54}$$

(при l, m, n от $-\infty$ до $+\infty$); h_1, h_2, h_3 — компоненты вектора рассеяния в единицах векторов обратной решетки $\vec{b}_i$ [см. уравнение (П.17) гл. 3]; l, m, n — координаты, измеренные в единицах векторов решетки $\vec{a}_i$. Функции Q — члены, описывающие влияние размерного эффекта, содержащие соответствующие компоненты смещений β_{lmn} [см. уравнения (50) и (51)], аналогично R- и S-функции, имеющие парные вероятности, квадраты и произведения смещений. Все функции Q, R и S содержат также отношения атомных форм-факторов $f_A\,(f_B - f_A)$; $f_B/(f_B - f_A)$, и только в том случае, если их можно считать постоянными, Q, R и S являются периодическими функциями в обратном пространстве.

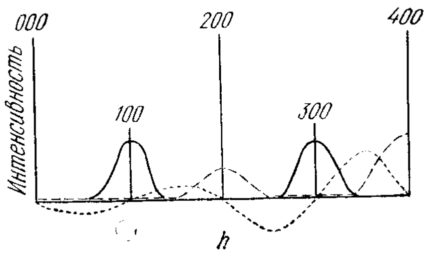


Рис. 16. Схематическое изображение компонентов диффузного рассеяния в соответствии с уравнением (53) [187]

На рис. 16 схематически показаны три эти вклада вдоль ($h_1$00). Используя свойства симметрии Q, R и S, можно теперь построить в обратном пространстве минимальный объем, в котором следует измерить диффузную интенсивность для того, чтобы образовать соответствующие суммы и разности для определенных семейств узлов обратной решетки, чтобы разделить разные члены в уравнении (53) [187]. На рис. 17 показан минимальный объем в обратном пространстве для г. ц. к. кристаллов. Он соответствует ~13 % элементарной ячейки в обратном пространстве и расположен в области, доступной при съемке на отражение.

Предположение о постоянстве отношений атомных форм-факторов является главным ограничением подхода Бори—Спакса, если применяются рентгеновские лучи [73, 75, 204], но идеально соответствует случаю рассеяния нейтронов. Вслед за первым применением метода к исследованию кластерообразующей системы Al—Ag (Al — 5 % (ат.) Ag) [88] было сообщено всего лишь о нескольких исследованиях с помощью рентгеновских лучей. Из бинарных систем наиболее широко исследованной является система Cu—Au, для которой характерно несколько эффектов БП (и дальнего порядка); они были использованы для проверки теоретических идей на разных стадиях [42, 55, 119, 147, 150, 151, 220, 221].

В работах [12, 28] измерено диффузное рассеяние Cu_3Au в некотором объеме обратного пространства при шести температурах, начиная с температуры, на 2° превышающей T_c дальнего

порядка (~394 °С), до 930 °С, и использован подход Бори—Спакса для разделения скорректированных абсолютных интенсивностей (включая детальный анализ ошибок членов, в том числе и для более высокого порядка по смещениям [90]). Более ограниченные измерения в меньших температурных интервалах выявили

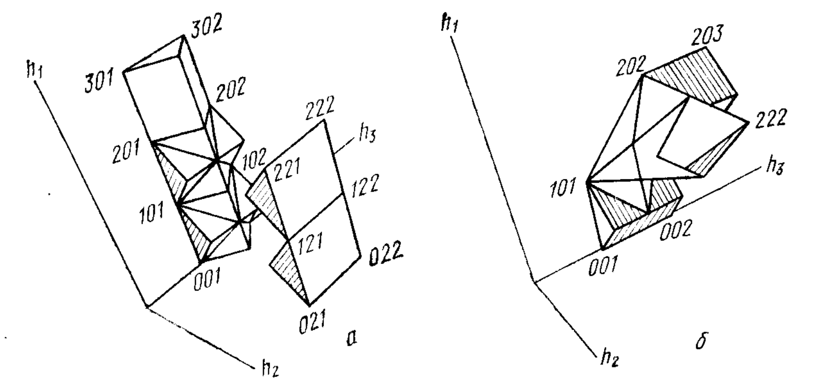


Рис. 17. Типичные объемы в обратном пространстве, необходимые для разделения диффузной интенсивности от г. ц. к. кристалла на компоненты, обусловленные локальным порядком и атомным смещением (до второго порядка по смещениям) до (*а*) и после (*б*) использования свойства симметрии интенсивности в обратном пространстве относительно плоскостей $h_i = h_j$ [101]

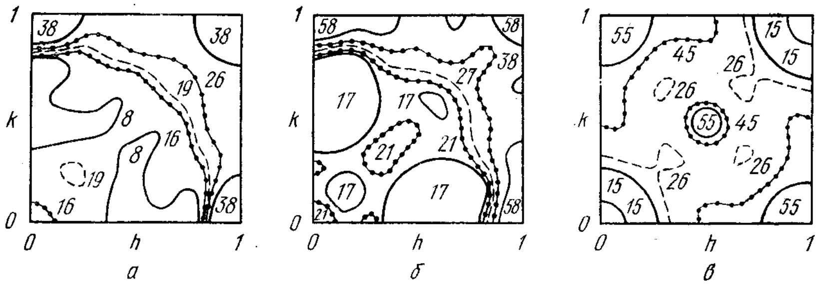


Рис. 18. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей за счет БП [абсолютные интенсивности, ср. уравнение (54)] от Cu_3Au при трех различных температурах [12]:
а — 396 °С, сечение (*hk* 0,1) обратной решетки, масштаб: $1 = 1{,}1 \cdot 10^{-1}$; *б* — 475 °С, сечение (*hk* 0,1) обратной решетки, масштаб: $1 = 5{,}2 \cdot 10^{-2}$; *в* — 930 °С, сечение (*hk* 0,5) обратной решетки, масштаб: $1 = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$

прерывистые изменения наклона кривой, описывающей интенсивности диффузного рассеяния в зависимости от температуры вблизи аномалии теплоемкости, известной из литературы.

Рассеяние, обусловленное БП, выделенное из полных измерений при выбранных температурах обнаружило несколько новых черт. На рис. 18 показаны контуры интенсивности рассеяния за счет БП (синтезированные после выделения) при 396, 475 и 930 °С.

Профили интенсивности при 396 °С (рис. 18, *а*) имеют дискообразные максимумы вблизи 100 и 110 (соответствующие сверхструктурным пикам, которые характерны для структуры $L1_2$, образующейся ниже T_c), как ожидалось и сообщалось в предыдущих работах. Более слабые штрихи меньшей интенсивности вблизи 1 1/2 0 характерны для локального порядка в материале, склонного к упорядочению с образованием структуры $D0_{22}$ (две соседние элементарные ячейки $L1_2$ с антифазной границей по их общей плоскости {100}) и, таким образом, представляется, что для состояния БП вблизи T_c характерно наличие областей со структурой, подобной $L1_2$ и $D0_{22}$. При 475° С (рис. 18, *б*) диффузный пик 1 1/2 0 хотя и слабее, но еще присутствует. Контуры вокруг 110 напоминают сателлиты вокруг 110, обнаруженные на электронограммах (см. гл. 3), но в данном случае наблюдается плавное изменение интенсивности. Гребень интенсивности вдоль ⟨100⟩ вблизи 110, обусловленный согласно [147, 151] влиянием поверхности Ферми на рассеяние за счет БП, не виден. При 930 °С крестообразное распределение интенсивности вокруг 110 и 1 1/2 0 больше не видно, но происходит увеличение интенсивности рассеяния за счет БП вокруг 1/2 1/2 1/2 (рис. 18, *в*). Такой тип рассеяния мог бы быть результатом, например, чередования богатых Cu и Au плоскостей {111}.

Локальное атомное расположение в структурах БП можно получать методами машинного моделирования, перегруппировывая несколько тысяч атомов до тех пор, пока не будет получено достаточно хорошее соответствие с данным набором экспериментальных параметров БП [72, 89]. Смоделированную таким образом структуру можно затем анализировать в рамках представлений о характерных атомных группировках. Так авторы [12] смогли сравнить вероятности существования различных кластеров (вплоть до четверных) в Cu_3Au с результатами экспериментов и обнаружили бóльшую степень беспорядка, чем предсказывалось. При самой высокой температуре (930 °С) проявляется тенденция к образованию кластеров из атомов Au с тенденцией к упорядочению во второй координационной сфере.

Помимо классической системы Cu—Au и системы Al—Ag, упомянутой выше, с помощью подхода Бори—Спакса были проанализированы еще несколько сплавов: Ni_4Mo [25], Cu — (9,1—14,8) % (ат.) Al [63], Cu — 29,8 % (ат.) Pd [159] и Au_4Mn {An — 18 % (ат.) Mn [69], Au — 20,3 % (ат.) Mn [202]} с помощью рентгеновских лучей и Ni_3Fe [127, 128] с помощью нейтронов. Исследование рентгеновского рассеяния в Cu—Al [63, 64] с применением детектора Si (Li) было выполнено при комнатной температуре на образцах, закаленных от разных температур в интервале 150—900 °С. Было обнаружено, что определяемая при этом степень ближнего порядка проходит через минимум вблизи 350 °С для Cu — 14,8 % (ат.) Al. Значения, полученные для образцов, закаленных от более высоких температур, не соответ-

ствуют термическому равновесию. Для некоторых равновесных состояний (отжиг 1580 ч при 150 °С) проведено машинное моделирование с использованием экспериментальных значений α_i при условии соответствия первым шести значениям α_i. Полученные структуры были исследованы с целью выяснения характерных конфигураций ближайших соседей [30]; на рис. 19 представлены такие конфигурации для всех исследованных условий. В этих

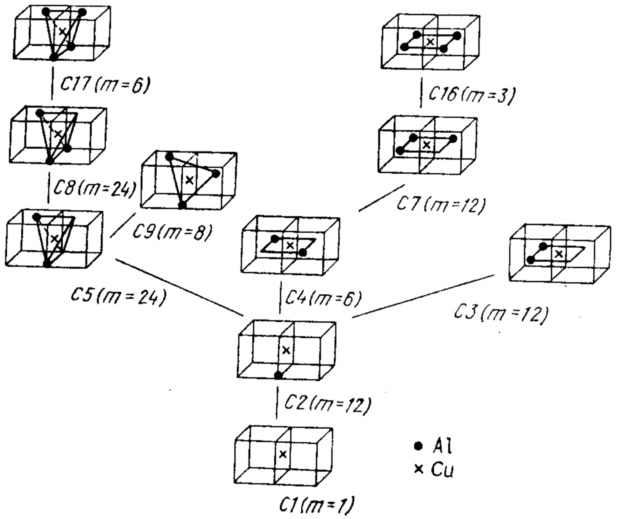


Рис. 19. Конфигурации атомов Al — ближайших соседей атомов Cu, обнаруженные в монокристаллах Cu — 14,76 % (ат.) Al, отожженных в течение 1 ч при 650 °С и закаленных до комнатной температуры. Изображены две соседние элементарные ячейки. Узлы, занятые атомами Cu, никаким специальным образом не отмечены. Указано число кристаллографически эквивалентных вариантов конфигураций [63]

конфигурациях никакие из атомов Al не являются ближайшими соседями. В равновесных состояниях наиболее часты конфигурации C9, C16 и C17.

Изучение ближнего порядка в Ni_3Fe продемонстрировало с самого начала идеальную пригодность метода Бори—Спакса для анализа экспериментов по рассеянию нейтронов. Более того, подгонка по методу наименьших квадратов, разработанная в [222, 223], с учетом поправки второго порядка на размерный эффект, дает результаты, сравнимые с получаемыми в соответствии с приближением Бори—Спакса, а экспериментальные результаты сравнимы с получаемыми при подобных рентгеновских измерениях.

Было также обнаружено, что все смещения малы, что согласуется с малым размерным эффектом в Ni—Fe (см. гл. 8). Значения α_0 всегда были близки к 1 (в пределах 7 %, с неопределенностью 6 %, связанной исключительно с калибровкой). С исполь-

зованием подхода, разработанного в [31], были вычислены парные потенциалы. Они обнаружили осциллирующее поведение и быстрое затухание подобно CuAl [138]. Отношения V_2/V_1 и V_3/V_1 дают основание поместить Ni_3Fe в область стабильности $L1_2$ в отличие от Cu_3Au.

Достигнуты успехи в дальнейшем совершенствовании рентгеновского метода. Поскольку основная трудность в разделении рентгеновского диффузного рассеяния часто вызвана существенным изменением отношений атомных форм-факторов в экспериментальной области $\vec{k}$, предложено [204] записать функции Q, R и S приближения Бори—Спакса в виде произведений этих отношений и новых функций Q', R' и S', которые строго периодичны в обратном пространстве. Теперь появляется 25 независимых периодических функций вместо 10 в методе Бори—Спакса.

В работах [73, 75] предложен новый метод разделения, основанный на таком подходе. Эта процедура в 2,5 раза более трудоемка, чем метод Бори—Спакса. Детально проанализировав ошибки, авторы пришли к заключению, что дополнительные усилия могут стоить того, особенно для систем, в которых образуются кластеры. Кроме более надежных значений α_i, этот метод позволяет получить отдельно значения AA, BB и AB смещений. Первое применение метода к диффузному рассеянию от монокристалла Al — 1,7 % (ат.) Cu, отожженного до появления зон Гинье—Престона, было описано в работе [9]. Полученные значения α_i были использованы для создания кристалла из 108 000 атомов (30^3 г. ц. к. ячеек с периодическими граничными условиями), которая затем исследовалась с целью выявления зон, богатых Cu. Обнаружена смесь одно- или многослойных зон с поверхностями {100}, состоящих в основном из чистой меди, в то время как в матрице Cu практически не обнаружена.

Первоначальная модель ГПI [77, 78] представляет собой монослойный диск Cu (диаметром ~5 нм); при этом соседние плоскости Al схлопываются вокруг зоны. Смещения, найденные в работе [9], тоже отличаются (значительно больше, но уменьшающиеся более быстро, аналогично результатам статики решетки [194] от соответствующих модели Герольда [77, 78]). Эти результаты недавно критиковались [80], главным образом, в связи с процедурой разделения, где, как и в методе Бори—Спакса, учитываются смещения лишь до второго порядка малости [уравнение (52)]; эту непрекращающуюся дискуссию воспроизвести здесь мы не можем [33, 80]. Другое применение метода, разработанного в [73, 75, 204], относится к распределению дефектов в нестехиометрическом β'-NiAl [74, 76].

Трехмерные измерения, необходимые для полного разделения диффузного рассеяния, требуют много времени. Количественные кинетические исследования были, следовательно, проведены в менее жестких условиях, т. е. с регистрацией интенсивности в не-

многочисленных точках обратного пространства. Чен и Коен [27] сообщили об измерениях непрерывного упорядочения при температурах выше T_c (для дальнего упорядочения) в ряде монокристаллических сплавов и оценили полученные результаты с точки зрения теории непрерывных превращений [37].

О полном выделении рассеяния, обусловленного БП в о. ц. к. или некубических системах ничего не сообщалось (для краткой информации см. [195] для Fe—Al, [176] для гексагональных и г. ц. к. сплавов Mg—In и [136] для гексагонального сплава Ti—Zr с нулевой по фактору рассеяния матрицей).

Существует много других исследований ближнего порядка, в которых сложные процедуры обработки, описанные выше, не применялись. Так в [20, 48] при исследовании рассеяния рентгеновских лучей обнаружен атомный БП в спиновых стеклах систем Ag—Mn и Ag—Fe. Отсутствие малоуглового рассеяния в Ag—Mn [1 — 24 % (ат.) Mn, монокристаллы, закаленные от 900 °C] в сочетании с диффузионными пятнами 1 1/2 0 указывает на упорядочение, но структура $D0_{22}$ может не рассматриваться в качестве основного элемента порядка. Обсуждались более сложные модели (например, $I4_1/amd$), в которых ближайшими соседями могут быть пары Mn. Так как полагается, что ближайшие соседи атомов Mn спариваются антиферромагнитно, а следующие за ближайшими — ферромагнитно, то состояние БП имеет большое значение для магнитного порядка [20], что справедливо и для системы Cu—Mn, которую неоднократно исследовали с помощью нейтронов [106].

В системе Au—Fe проявляется тенденция к образованию кластеров, и авторы [48] предполагают наличие в закаленных монокристаллах, содержащих 14,4, 15,4 и 19 % (ат.) Fe (составы как раз перекрывающие интервал концентраций перехода спиновое стекло—ферромагнетик), обогащенных Fe пластин, параллельных {420}. Ближний порядок в Fe—V [144] и образование кластеров в Cr—Fe [111] недавно изучались с помощью нейтронов, причем в последней работе применяли поляризованные нейтроны и, начиная с 2,4 % (ат.) Fe, обнаружили ферромагнитное спаривание моментов атомов железа в кластерах. Этот результат качественно согласуется с моделью Фриделя и Хедмана [68], объясняющей появление при данной концентрации ферромагнитной компоненты в магнитных свойствах сплавов Cr—Fe. Для ознакомления с дальнейшими работами по рассеянию нейтронов магнитными сплавами смотри [21, 106].

4.3. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Фазовые превращения обычно сопровождаются значительными изменениями функции рассеяния, и поэтому для выявления структурных и иных превращений часто используются и рентгеновские лучи, и нейтроны.

В жидкостях и аморфных твердых телах расположение атомов не является пространственно периодическим, и на дифракционных картинах нет брэгговских пиков, а наблюдаетя лишь диффузное рассеяние, обусловленное суммарным действием позиционного и композиционного беспорядка. Анализ таких структур находится за пределами круга вопросов, рассматриваемых в этой главе (см. например, обзор [212], примеры структурного исследования аморфных сплавов Fe—B и Gd—Y в [123, 158]). Кристаллизация, т. е. дальний порядок в расположении атомов приводит к появлению на картине рассеяния брэгговских отражений.

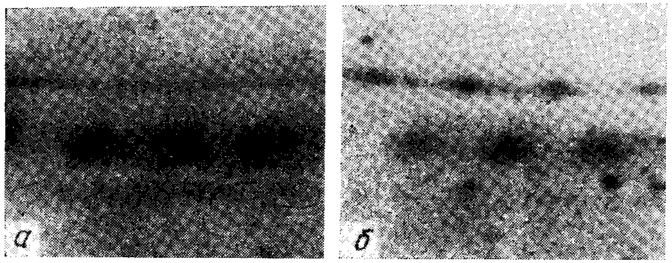


Рис. 20. Увеличенные участки картин диффузного рассеяния рентгеновских лучей $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot H_2O$, показывающие образование трехмерного порядка при низкой температуре [35]:

а — при комнатной температуре (одномерное рассеяние, диффузное рассеяние проявляется в виде непрерывной диффузионной сателлитной линии; *б* — при 77 K (интенсивность диффузионной линии сконцентрирована на половине рассеяния между двумя последовательными брэгговскими пятнами)

Совершенно аналогичные наблюдения, хотя и связанные в основном с композиционным членом рассеяния, можно сделать при исследовании развития структур с дальним порядком (ДП) в образцах с БП [32, 41]. Резкие сверхструктурные пики указывают на наличие больших полностью упорядоченных доменов, разделенных антифазными границами (см. гл. 14). Если расположение этих антифазных границ характеризуется какой-либо периодичностью (не обязательно соразмерной основной решетке), то сверхструктурные пики будут расщепляться в соответствии с периодом дальнего порядка в этом расположении (CuAu II, см. гл. 3). В действительности, если разрешение достаточно высокое, расщепление может наблюдаться и в кристаллах с БП (см. гл. 3, для рентгеновских лучей [41, 146]), что легло в основу так называемой микродоменной модели БП (см. гл. 8).

Кроме упорядочения по типу замещения или внедрения (см. например, [149]), появление новых соразмерных или несоразмерных структур, обусловленных смещениями и предшествующими им эффектами, становится объектом интенсивного исследования в трехмерных системах (см. гл. 15, [148] о мартенсите, [172, 177]

о ω-превращениях) и, особенно, в двух- и одномерных системах (см. [4, 10, 34, 43]). Здесь диффузное рассеяние и новые дифракционные пики обусловлены возникновением дискретной картины статических или динамических смещений. На рис. 20 показаны детали двух картин рентгеновского рассеяния соединения с одномерными металлическими свойствами. На рис. 20, *а* полосы диффузного рассеяния можно видеть на расстоянии $2k_F$ (k_F — волновой вектор Ферми) выше или ниже слоевой линии брэгговских пятен. Эти диффузные линии соответствуют одномерной модуляции в цепочках платины. Ниже 120 К диффузное рассеяние начинает концентрироваться у векторов обратной решетки типа ($1/2a$, $1/2a$, $2k_F$), что соответствует увеличению согласования в фазах модуляции соседних цепочек. Рентгеновские лучи не дают возможности разделить влияние статических и динамических модуляций, поэтому для изучения динамики модулированных структур и сдвиговых превращений часто используют нейтроны (см. [34, 47] и разд. 6).

5. ОБЛАСТЬ ВБЛИЗИ ПЕРВИЧНОГО ПУЧКА

В этом разделе основное внимание будет уделено области вблизи начала обратной решетки, т. е. области, где $\vec{k} \ll g_m$, здесь g_m — модуль наименьшего вектора обратной решетки. Рассеяние здесь обычно называют низко- или малоугловым рассеянием, что означает диффузное рассеяние при малых $\vec{k}$, а не собственно брэгговскую дифракцию при малых углах, как в электронной микроскопии или при использовании γ-лучей. После краткого изложения основ малоуглового рассеяния будут даны некоторые приложения к изучению неоднородностей в сплавах и кластеров, образуемых дефектами. В конце будут рассмотрены другие эффекты и методы при $\vec{k} \approx 0$.

5.1. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ

Малоугловое рассеяние (МУР) вызвано изменением плотности длин рассеяния на расстояниях, превышающих межатомные в конденсированной среде. Если $\vec{k}$ — максимальная величина вектора рассеяния, доступная в экспериментах по МУР, то детали меньшего размера, чем $1/k_{max}$ не будут разрешены, и от дискретного расположения рассеивающих центров (атомов или ядер) можно перейти к непрерывному распределению длин рассеяния по объемам примерно в $1/k^3_{max}$. Суммирование при этом можно заменить интегрированием [ср. уравнение (П.10б) гл. 3], и предметом теории МУР является оценка этих интегралов для всевозможных случаев. Для полного обзора теоретических основ, развитых для рентгеновских лучей, но одинаково пригодных и для нейтронов, следует обратиться к работам [16, 79, 93, 94, 171], а также [115, 182, 183], посвященных рассеянию нейтронов. Основным выражением сечения МУР является

$$d\sigma/d\Omega = \left| \int\limits_{V_s} \rho_f(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r})\, d^3r \right|^2, \qquad (55)$$

где интегрирование проводится по всему объему образца V_s, а $\rho_t(\vec{r})$ — плотность длин рассеяния, усредненная локально, как было показано выше. Полезно также записать

$$\rho_t(\vec{r}) = \Delta\rho_f(\vec{r}) + \bar{\rho}_f, \qquad (56)$$

где $\bar{\rho}_f$ — усредняется по расстояниям, много большим $1/\vec{k}_{min}$; $\vec{k}_{min}$ — наименьшее значение $\vec{k}$, доступное в эксперименте. В рассматриваемой области $\vec{k}$ вклад в рассеяние будет давать только $\Delta\rho_f(\vec{k})$, т. е.

$$d\sigma/d\Omega = \left| \int\limits_{V_s} [\Delta\rho_f(\vec{k})] \exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r})\, d^3r \right|^2. \qquad (57)$$

Уравнения (55) или (57) можно использовать в качестве исходных для аналитического или численного расчета рассеяния для модельных распределений. С помощью уравнений раздела 2.3 можно также учесть магнитное МУР для нейтронов.

Простейший и широко используемый подход к МУР основан на двухфазной модели, предполагающей, что маленькие частички с однородной плотностью длин рассеяния ρ_{fp} распределены в однородной матрице с плотностью для рассеяния ρ_{fm} ($\rho_{fm} = 0$ в случае малых частиц в вакууме). Если имеется N_p идентичных частиц без корреляции их распределения в пространстве (предельный случай разбавленной системы), но — если они анизометрические — все они выстроены в одном и том же направлении:

$$d\sigma/d\Omega = N_p (\rho_{fp} - \rho_{fm})^2 V_p^2 S(\vec{k}), \qquad (58)$$

где V_p — объем одной частицы; $S(\vec{k})$ — функция рассеяния одной частицей;

$$S(\vec{k}) = \left| \frac{1}{V_p} \int\limits_{V_s} \exp(-2\pi i \vec{k}\cdot\vec{r})\, d^3r \right|^2, \quad S(0) = 1. \qquad (59)$$

Значение $S(\vec{k})$ можно рассчитать для частиц разной формы [171] и для частиц любой формы, кроме сферической, $S(\vec{k})$ зависит от направления $\vec{k}$ относительно заданной оси. Для всех других, кроме сферической, форм частиц $S(\vec{k})$ должна быть усреднена для данного распределения ориентаций. Только в том случае, когда распределение по ориентациям изотропно, для анизометрических частиц $\vec{k}$ можно заменить на k.

Для многих реальных рассеивающих систем одночастичное приближение непригодно, поскольку могут меняться размеры частиц и, возможно, их геометрия в зависимости от размеров, и поэтому необходимо рассматривать пространственные и ориентационные корреляции. Обобщенные случаи могут быть обработаны только методами конечных элементов, однако все же были предложены некоторые приближения, например, оценка распределений по размерам сфер или иных нескоррелированных частиц известной формы, или распределений линейных расстояний между частицами в системе полидисперсных сфер [93]. Эти проблемы подробно обсуждены в [171] и [82, 88]. Если уравнения (58) можно использовать (возможно после поправки на межчастичную интерференцию), то анализ МУР дает важные параметры рассеивающих систем. Суммируем некоторые общие свойства.

Экстраполяция к $\vec{k} = 0$. Если эта экстраполяция может быть надежна выполнена (экспериментальные проблемы при очень малых углах могут быть очень большими), то, так как $S(0) = 1$, уравнение (58) дает

$$(d\sigma/d\Omega)_{\vec{k}\to 0} = N_p(\rho_{fp} - \rho_{fm})^2 V_p^2. \qquad (60)$$

Три параметра определяют величину $d\sigma/d\Omega$ ($\vec{k} \to 0$): число частиц (т. е. плотность частиц $n_p = N_p/V_s$), контраст и размер частиц. Комбинируя информацию с различных участков кривой рассеяния, можно все эти параметры получить раздельно.

Приближение Гинье. Для любой формы частицы функцию рассеяния при малых значениях ka (где a — соответствующий размер частицы) можно аппроксимировать экспоненциальной функцией [92, 93]

$$S(\vec{k}) = \exp\left(-4\pi^2 k^2 R^2_{\vec{k}}\right). \qquad (61)$$

Здесь $R_{\vec{k}}$ — радиус инерции частицы, определяемый по формуле

$$R^2_{\vec{k}} = \frac{1}{V_p}\int\limits_{V_p} r^2_{\vec{k}}\, q\left(r_{\vec{k}}\right) dr_{\vec{k}}, \qquad (62)$$

где $q(r_{\vec{k}})$ — геометрическое сечение частицы на расстоянии $r_{\vec{k}}$, измеренном вдоль направления $\vec{k}$ от начала координат внутри частицы, определяемого в соответствии с уравнением $\int r_{\vec{k}}\, q(r_{\vec{k}}) \times dr_{\vec{k}} = 0$. Функция рассеяния отражает неизомерность частицы, поскольку она уменьшается с увеличением $\vec{k}$ более быстро для больших $R_{\vec{k}}$. Для беспорядочно ориентированных частиц

$$S(k) = \overline{S(\vec{k})} = \exp\left(-4\pi^2 k^2 R_G^2/3\right) \qquad (63)$$

с *усредненным* радиусом инерции R_G, определяемым как

$$R_G^2 = \frac{1}{V_p}\int\limits_{V_p} r^2 d^3\vec{r}. \qquad (64)$$

Величину R_G обычно называют *радиусом Гинье*. Для сферы радиуса R_s $R_G^2 = 3R_s^2/5$; для эллипсоида с осями $2a$, $2b$, $2c$, $R_G^2 = (a^2 + b^2 + c^2)/5$. Для другой геометрии частиц см. например, [82].

Приближение Гинье следует из разложения экспоненциальной функции в уравнении (59) и переопределения образующихся при этом рядов для $S(\vec{k})$ как экспоненциальных [уравнение (63)]. В приближении Гинье член, пропорциональный $\vec{k}^2$, является точным для любой формы частиц. Для сфер член с k^4 из уравнения (63) корректен с точностью >10 %, а члены более высокого порядка находятся в достаточно посредственном соответствии. Поэтому приближение Гинье применимо для $2\pi R_G \vec{k} \lesssim 1{,}2$. Для не слишком сильно неизомерных частиц возможен даже более широкий интервал, в то время как для экстремально неизомерных частиц (например, стержней или пластинок) члены более высокого порядка будут давать вклад при меньших значениях $\vec{k}$ (см. например, [171]).

Интегральная интенсивность. Согласно уравнению (57)

$$Q = \frac{1}{V_s}\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k})\, d^3\vec{r} = \overline{\{\Delta\rho_f(\vec{r})\}^2}, \qquad (65)$$

где интегрирование проводится по всему обратному пространству ($0 \leqslant \vec{k} \leqslant \infty$) и черта означает усреднение по всему образцу. Поскольку Q представляет собой среднеквадратичную флуктуацию системы, которая не чувствительна к конкретным структурным особенностям, ее иногда [171] называют «инвариантой». В двухфазной модели

$$Q = (\rho_{fp} - \bar{\rho}_f)(\bar{\rho}_f - \rho_{fm}), \qquad (66а)$$

или

$$Q = c_p(1 - c_p)(\rho_{fp} - \rho_{fm})^2, \qquad (66б)$$

где $c_p = N_p V_p/V_s$ — объемная доля частиц. Инварианта, как следует из уравнения (65), является Фурье-трансформантой сечения рассеяния для $r = 0$, т. е. особым значением $\gamma(0)$ корреляционной функции $\gamma(r)$ (см. [171]), которая, однако, имеет простой смысл только для разбавленных изотропных систем.

Характеристическая длина. Среднюю характеристическую длину L_c можно определить следующим образом (в анизотропной системе черта означает усреднение по всем направлениям $\vec{k}$)

$$L_c = \frac{2\pi}{V_s Q}\int k\, \overline{\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k})}\, dk, \qquad (67)$$

где Q для любой рассеивающей системы определяется по уравнению (65). В двухфазной модели L_c можно интерпретировать как среднюю длину всех линий, проходящих через все точки во всех направлениях. Среднее из всех хорд есть L_p — характеристическая длина, определяемая как

$$L_p = 2\pi V_p \int \overline{kS(\vec{k})\, dk}. \qquad (68)$$

Приближение Порода. Для рассеивающих систем с хорошо определенными внутренними поверхностями [170, 171] конечный наклон функции рассеяния пропорционален k^{-4}. Для частиц любой формы (k должен быть больше обратной величины наименьшего размера частицы)

$$\overline{S(\vec{k})} = (2\pi)^{-3} A_p V_p^{-2} k^{-4}, \qquad (69)$$

где A_p — площадь поверхности частицы. Подставляя (69) в (58), получим

$$d\sigma/d\Omega = (2\pi)^{-3} N_p A_p (\rho_{fp} - \rho_{fm})^2 k^{-4}, \qquad (70)$$

т. е. сечение становится пропорциональным общей площади рассеивающих частиц.

Преимуществом приближения Гинье является то, что радиус инерции, т. е. размерный параметр может быть определен из некалиброванных данных МУР [ср. уравнения (61) и (63), подставленные в (58)]. Комбинация из нескольких указанных выше соотношений [(60) и (61) или (63), (66), (68) и (70)] позволяет оценить форму, размер, количество и состав однородных частиц из прецизионных измерений в достаточно большом интервале $\vec{k}$. Например, уравнения (66б) и (70) дают отношение поверхности к объему частицы опять же без калибровки измеренных значений интенсивности.

Хотя рентгеновские лучи применяются более широко, чем нейтроны, использование нейтронов в исследованиях МУР металлических систем является более универсальным. Поскольку МУР измеряется в геометрии прохождения, наиболее серьезные ограничения для применения рентгеновских лучей связаны с абсорбционными свойствами материала (см. 2.2, табл. 2). Для CuK_α-излучения оптимальная толщина D_s [см. уравнение (13), $\sum_t D_s = 1$] образца из чистого Al составляет 76 мкм, а для многих других металлов (с атомными номерами 23—27 и более 41, за исключением 55) она <10 мкм. Для MoK_α идеально подходит Al толщиной 713 мкм, но для большинства более тяжелых металлов толщина не должна превышать 20—100 мкм.

Хотя с появлением более мощных источников или при использовании еще более коротких длин волн стало возможно проводить исследования более толстых образцов, объемы образцов все еще не являются характерными для массивного материала.

Нежелательное рассеяние от неоднородностей поверхности [114, 167, 174] и размеры образца оказывают более заметное влияние в случае рентгеновских лучей, чем в случае нейтронов. Другая трудность связана с двойным брэгговским рассеянием, которое может затушевывать эффекты МУР, а иногда и превосходить их. Общая рекомендация, связанная с увеличением длины падающей волны за пределы значений, при которых возбуждается брэгговское отражение ($\lambda > d_{max}$), хорошо работает для нейтронов, но не для рентгеновских лучей, где избежать двойного брэгговского отражения удается только в случае соответствующим образом ориентированных монокристаллов. Наконец, при высоких температурах образца может быть ощутимым неупругое рассеяние, и если необходимо выделить это рассеяние, следует использовать нейтроны.

Применение МУР рентгеновских лучей и нейтронов к решению металловедческих задач весьма обширно и описано в ряде обзоров [81, 115, 116]; от простой проверки однородности образца до определения размеров частиц, распределения по размерам и эффектов межчастичной интерференции степень сложности расчетных процедур изменяется от простого аналитического метода до довольно сложных машинных программ. Здесь будут приведены лишь некоторые примеры исследований методом МУР, связанные со сплавами и дефектами.

5.2. СПЛАВЫ

Гинье [91, 92] первым опубликовал результаты изучения МУР от различных богатых Al сплавов, например, Al—Cu и Al—Ag и получил доказательства существования очень маленьких когерентных выделений, хорошо известных как *зоны Гинье—Престона* (ГП-зоны). Важной проблемой, все еще полностью не решенной, является вопрос о том, как начинается и протекает фазовый распад на разных стадиях, когда большие области образца все еще находятся в пересыщенном состоянии (см. гл. 14). Метод МУР чувствителен к малым (по масштабу и амплитуде) изменениям состава, перекрывая область размеров между доступными для автоионной и просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому было проведено много экспериментов с использованием МУР для изучения фазового распада, а также процессов коагуляции, параметров частиц в связи с другими свойствами, растворения выделений (см. обзоры, указанные выше). Для рентгеновских лучей наиболее удобны сплавы, богатые Al; исследовались и некоторые другие системы. Первые эксперименты с нейтронами были тоже сконцентрированы на сплавах Al, но внимание к другим системам неуклонно возрастает.

В качестве примера на рис. 21 показано семейство кривых МУР, полученных для поликристаллического сплава Al — 6,8 % (ат.) Zn (нейтронные измерения проводились в криостате при

температуре 4,2 К). Поскольку рассеяние не зависело от направления $\vec{k}$, сечение МУР (с поправкой на некогерентное рассеяние ванадия) дано как функция модуля $\vec{k}$. Наличие пика интенсивности МУР при значении $k_m \neq 0$ является общим для распадающихся или распавшихся сплавов, содержащих в полностью распавшемся метастабильном или стабильном состоянии несколько процентов выделений ($c_p \to 7$ % в данном примере).

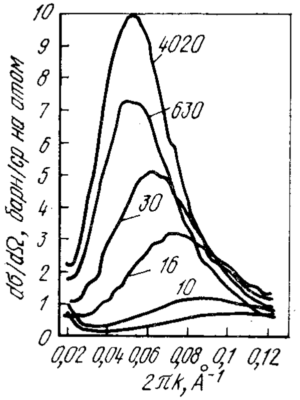


Рис. 21. Сечения МУР нейтронов как функция $2\pi k$ для сплава Al — 6,8 % (ат.) Zn, закаленного от 310 °С в ледяную воду и состаренного при комнатной температуре в течение указанного времени (цифры у кривых, мин) [137]

Ранее появление пика иногда принималось за доказательство спинодального механизма распада (см. гл. 14), но одной только этой особенности МУР недостаточно для того, чтобы различить случаи наличия концентрационных неоднородностей и хорошо определенных однородных частиц. Необходимы количественные измерения кинетики с изменением важных параметров (начальной концентрации, условий закалки, условий отжига), которые должны сравниваться с соответствующими предсказаниями разных теоретических моделей. Пик МУР будет, конечно, иметь место и в двухфазной системе в качестве первого максимума функции межчастотной интерференции [83, 94, 124]; можно придумать и много других ситуаций, например, «трехфазную» систему, состоящую из частицы, окруженной обедненной легирующим элементом и пересыщенной им матрицей [213]. На рис. 22 приведены измерения, полученные на синхротроне с $\lambda = 1{,}54$ Å, где имеется пик МУР при очень малом $\vec{k}$ для сплава Al — 6,8 % (ат.) Zn, отожженного при температуре 135 °С, которая явно выше любой спинодали для этого состава.

За последние годы наблюдался явный прогресс в теоретическом описании распада сплавов (см. гл. 14 и [135]) в метастабильном (зародышеобразование) и нестабильном (спинодальном) режимах. Система Al—Zn (в области богатой Al) является идеальным объектом для экспериментальной проверки многих теоретических предсказаний, так как матрица почти упруго изотропна и богатые Zn зоны ГП совершенно когерентны с матрицей и из-за малого размерного эффекта вначале имеют сферическую форму (см. гл. 14). При данных обстоятельствах изменения плотности длин рассеяния могут быть связаны лишь с изменениями состава (эффектами смещения, малыми в соответствии с уравнением (32) можно пренебречь) и можно более легко провести сравнение с грубозернистыми моделями, теориями кластерной динамики

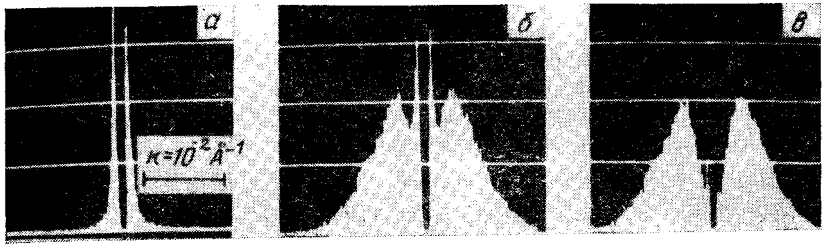


Рис. 22. Картины МУР, полученные с помощью линейного координатного (позиционно-чувствительного) детектора и многоканального анализатора. Центр закрыт ограничениями пучка [155]:

а — чистый Al; *б* — Al — 6,8 % (ат.) Zn, состаренный при 135 °С в течение 7 ч; *в* — разница между сплавом и чистым Al (длинные белые линии в центре являются артефактами); время измерения — 100 с, интенсивность (полная шкала) — 51200 импульсов

и результатами машинных экспериментов, основанных на трехмерной модели Изинга.

В ряде экспериментов [96, 105, 124, 125] с помощью МУР нейтронов исследована кинетика распада при различных температурах слабо пересыщенных сплавов Al—Zn (поли- и монокристаллов). В области 5,3 и 12,1 % (ат.) Zn скорость распада при постоянной температуре резко возрастает при увеличении пересыщения. Если пересыщение очень мало, заметно замедление. Общая кинетика хорошо соответствует теории образования зародышей в жидкости [121]. Линейного спинодального поведения (экспоненциальный рост интенсивности МУР и постоянство во времени сечения функции рассеяния) не обнаружено (интенсивность и положение пика подчиняются степенному закону). Однако нелинейный спинодальный процесс исключить нельзя. На рис. 23 показан

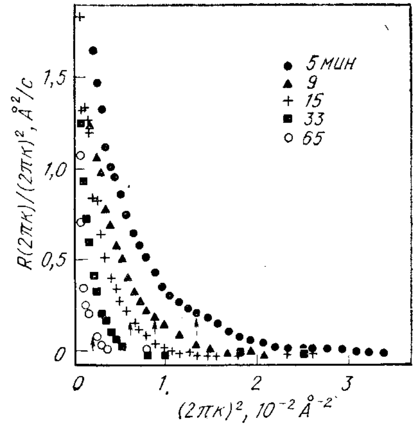


Рис. 23. Эволюция коэффициента усиления $R(2\pi\vec{k})$, разделенного на $(2\pi\vec{k})^2$, при старении сплава Al — 12,1 % (ат.) Zn при 20 °С. Вертикальные стрелки показывают положение пика МУР для различных времен старения [96]

стандартный для линейной теории график зависимости $U(2\pi\vec{k}, t)/(2\pi\vec{k})^2$ от $(2\pi\vec{k})^2$, где

$$U(2\pi\vec{k},\ t) = \partial[\ln \hat{S}(2\pi\vec{k},\ t)]/\partial t \tag{71}$$

и $\hat{S}$ — нормированная функция рассеяния $(d\sigma/d\Omega)/Q$.

Линейная теория предсказывает одну прямую линию для графика, подобного изображенному на рис. 23, в то время как на экспериментальных результатах выявляется заметная кривизна и зависимость от времени, качественно согласующиеся с теорией средних полей [96, 122]. Используя средний размер зоны в качестве соответствующего масштаба длины [70], более поздние стадии распада для всех сплавов можно описать согласно

$$\widehat{S}(2\pi\vec{k}, t) = |2R_s(t)|^3 F(4\pi\vec{k}R_s), \tag{72}$$

где R_s — средний радиус зоны; F — универсальная масштабная функция. Возможность такого описания следует из результатов машинных экспериментов на основе модели Изинга [105, 126, 133]. При том же режиме старения стандартный анализ, основанный на двухфазной модели, дает согласующиеся результаты, соответствующие теории коагуляции, Вагнера—Лифшица—Слезова.

В исследованной области концентраций Zn в Al—Zn, описанной выше, охватывающей метастабильный и нестабильный режимы (спинодальный распад при комнатной температуре проходит как предполагается вблизи ~7,6 % (ат.) Zn [175]), никаких заметных различий в поведении при распаде не обнаружено. Можно сделать вывод, что нестабильный режим имеет место при бóльших концентрациях Zn. Сплав Pt — 40 % (ат.) Au, исследованный в [196], был выбран из-за почти симметричного интервала растворимости в этой системе. Результаты МУР нейтронов для образца, состаренного при $T/T_c = 0{,}4 — 0{,}6$ ($T_c \approx 1100$ °С), показали такое же общее поведение, т. е. степенные законы для k_m и интенсивности пика, кривизну «U-графика» [уравнение (70)] и масштабной функции (по крайней мере при $T/T_c = 0{,}6$, см. [126]) на более поздних стадиях распада ($t > 30$ мин).

Наиболее ранние стадии распада, доступные в благоприятных случаях для исследования с помощью МУР, пока как следует не поняты. Роль закаленных вакансий заслуживает дальнейшего экспериментального и теоретического исследования. Например, в более концентрированных сплавах Al—Zn, изученных с помощью МУР рентгеновских лучей [2], обнаружена пониженная скорость распада, вероятно, из-за меньшего количества закаленных вакансий.

Кроме закалки, могут быть полезны и другие нетрадиционные методы достижения неравновесного состояния сплавов, например, трансмутации (превращения элементов) под действием нейтронов или ионная имплантация [56] (см. исследование с помощью рентгеновских лучей имплантации $Zn^{+(+)}$ в Al и зон ГП [56]).

Обзор более прикладных исследований, выполненных с помощью МУР нейтронов, сделан в [115]. При недавних исследованиях изменений микроструктуры жаропрочного сплава 713 *CL* на основе Ni при увеличении деформации ползучести наблюдали

укрупнение γ'-выделений [186] с формированием более выраженной пластинчатой формы с более короткой осью, ориентированной преимущественно вдоль оси напряжения, а также увеличение объемной доли пор и микротрещин вблизи поверхности разрушения. Метод МУР нейтронов с использованием время-пролетного источника для изучения сверхпроводящего многоволоконного композитного провода позволил исследовать поведение материала при старении без разрушения образца [154, 160—162]. При старении при 643 К богатого Ti сплава Ti—Nb—Ta—Zr в медной матрице наблюдали образование α-выделений.

В последнее время все большее внимание привлекают процессы распада в аморфных сплавах (до и при прохождении кристаллизации). Имеются данные исследования МУР рентгеновских лучей для многих веществ [66, 154, 160—162], и на рис. 24 показан в качестве примера случай прокатанного, а затем термообработанного образца сплава $Fe_{90}Zr_{10}$. Резкое изменение интенсивности МУР связано с мелкомасштабным разделением (~60 Å) на α-Fe и $Fe_3Zr/Fe_{23}Zr_6$ [164]. Никаких брэгговских пиков при дифракции рентгеновских лучей или электронов не обнаружено.

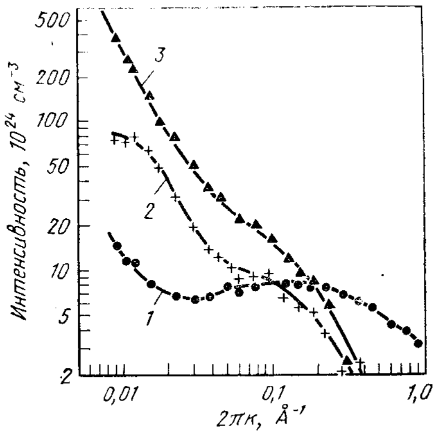


Рис. 24. МУР рентгеновских лучей аморфным сплавом $Fe_{90}Zr_{10}$ после прокатки (*1*) и последующего отжига при 623 К в течение 10 (*2*) и 50 мин (*3*)

Флуктуации состава и образование кластеров выше критической температуры фазового распада также можно исследовать методом МУР. В случае большого масштаба флуктаций (т. е. тех, которые соответствуют МУР) применима континуальная теория флуктуационных волн [119], и тогда для бинарного сплава можно записать [исходя из уравнения (43)]

$$d\sigma/d\Omega = (NkT/v_a)(f_B - f_A)^2 (g'' + 4\pi^2 B\vec{k}^2)^{-1}, \tag{73}$$

поскольку

$$\overline{|c(\vec{k})|^2} = (kT/v_a)(g'' + 4\pi^2 B\vec{k}^2)^{-1}, \tag{74}$$

где $g'' = d^2g/dc^2$; g — плотность свободной энергии Гиббса; B — член, включающий градиент энергии. Плотность свободной энергии g помимо химической составляющей g_0 может содержать составляющую, соответствующую энергии деформации g_δ, учиты-

вающую энергию упругой деформации вокруг кластера (см. гл. 14). Определяя корреляционную длину ξ как

$$\xi^2 = B/(g_0'' + g_\delta''), \tag{75}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) = \frac{NkT\,(f_B - f_A)^2}{v_a\,(g_0'' + g_\delta'')}, \tag{76}$$

можно записать

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(0)\,\frac{1}{1 + 4\pi^2\xi^2\vec{k}^2}. \tag{77}$$

Согласно уравнениям (75) и (76), $d\sigma/d\Omega$ (0) и корреляционная длина расходятся, если $g_0'' + g_\delta'' \to 0$, т. е. при приближении к когерентной критической точке. Это подтверждено [185] для сплава Al—Zn критического состава с 39,5 % (ат.) % Zn. Из стабильной фазовой диаграммы критическая температура равна 351,5 °С, но измерения МУР нейтронов (при температуре) при этой температуре не выявили никакого особого поведения. При последующем охлаждении большие изменения происходят между 324 и 322 °С, соответствуя когерентной критической точке 323 °С. Понижение когерентной спинодали на 28 К вполне понятно, исходя из формулировки члена упругой энергии [23].

Чтобы дополнить результаты по диффузному рассеянию, кинетика образования кластеров в сплаве Cu—Ni (см. диффузное рассеяние в разд. 4) исследовалась также и методом МУР нейтронов [210]. Уравнение (77) дает интенсивность рассеяния при любой температуре выше кривой расслоения. В работе [36] выведено выражение для временной эволюции МУР, основанное на линейной теории спинодального распада, развитой Каном (см. гл. 14 и [24]) (формализм может быть развит до бо́льших значений $\vec{k}$ с помощью использования модели дискретной решетки для диффузии [36]):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k},\ t) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k},\ 0) - I_\infty(\vec{k})\exp\,[2U\,(2\pi k)\,t] + I_\infty(\vec{k}), \tag{78}$$

где $I_\infty(\vec{k})$ означает равновесную величину [уравнение (77)]; U $(2\pi k)$ — коэффициент усиления [ср. уравнение (71)], который в линейной теории не зависит от времени и, конечно, отрицателен для температур за пределами спинодали. Линеаризация уравнения диффузии более применима к однофазной области, чем к нестабильному режиму и оказывается, что исследования МУР выше кривой расслоения могут дать более надежные значения параметров, входящих в теорию (коэффициента диффузии, энергии деформации, градиента энергии). На рис. 25 показано МУР при релаксации за счет образования кластеров в Ni — 32 % (ат.) Cu и значения U, полученные согласно уравнению (78). Если значения I_∞ $(\vec{k})$ имеются для ряда температур и обратная корреля-

ционная длина, полученная из графика Орнштейна—Церника—Дебая [обратная интенсивность от $\vec{k}^2$, см. уравнение (71)], построена в зависимости от температуры, то экстраполяция к $\xi^{-2} = 0$ дает критическую температуру (например, T_c = 500 К для Ni — 32 % Cu, 675 К для Ni — 30 % Cu — 5 % Fe [1]).

Магнитные кластеры и выделения можно исследовать методом МУР нейтронов. По аналогии с ядерным рассеянием магнитный структурный фактор можно переопределить, введя интегрирова-

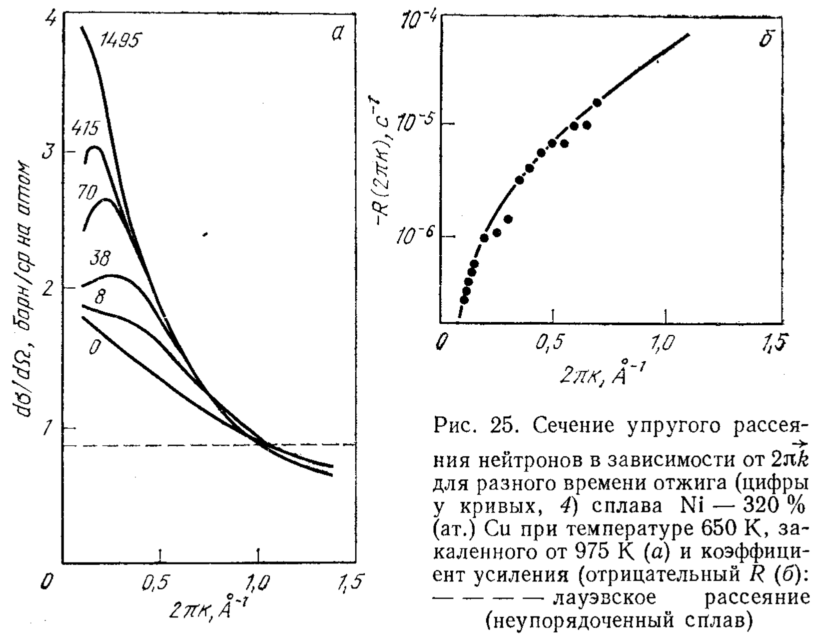


Рис. 25. Сечение упругого рассеяния нейтронов в зависимости от $2\pi\vec{k}$ для разного времени отжига (цифры у кривых, 4) сплава Ni — 320 % (ат.) Cu при температуре 650 К, закаленного от 975 К (*а*) и коэффициент усиления (отрицательный R (*б*): — — — — лауэвское рассеяние (неупорядоченный сплав)

ние по флуктуациям плотности локальной намагниченности, а не по дискретным магнитным моментам:

$$M(\vec{k}) = \frac{1}{V_s}\int_{V_s} M(\vec{r})\exp\,(-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r})\,d^3\vec{r}. \tag{79}$$

Следовательно, однородно намагниченный образец не показывает никакого магнитного МУР, но флуктуации ориентации и (или) величины M $(\vec{r})$ должны быть обнаружены [81, 106, 115, 183].

5.3. ДЕФЕКТЫ

В качестве дальнейших примеров неоднородностей, которые можно изучать методом МУР, мы рассмотрим МУР от дислокаций и скоплений (кластеров) точечных дефектов, а также некоторые результаты рассеяния на других дефектах.

В отличие от гомогенных материалов наличие дислокаций в соответствии с уравнением (57) приводит к появлению МУР из-за изменений локальной плотности, которые могут быть описаны континуальной теорией упругости. Это рассеяние очень мало и поскольку наличие дислокаций одновременно увеличивает вероятность двойного брэгговского рассеяния, первые попытки обнаружить МУР рентгеновских лучей от дислокаций были неудачны. Авторы [5, 8] применили для исследования деформированных металлов нейтроны с большой длиной волны и в конце концов обнаружили истинное МУР, соответствующее интенсивности от деформированных металлов. Теоретические работы [6, 7, 120, 190, 191, 198] по изотропным кубическим кристаллам и [184, 190], в которых рассматривалась упругая анизотропия, обсуждаются вместе с экспериментальными результатами (немногочисленными) в обзоре [181].

Сечения МУР настолько малы, что даже для больших плотностей дислокаций изучено совсем немного специфических дислокационных конфигураций, и поверхностные неоднородности или несколько больших включений или пор могут легко затенять картину рассеяния.

В магнитных кристаллах магнитоупругие эффекты приводят к дополнительному МУР (в случае неполяризованных нейтронов), и деформированные монокристаллы Ni [178] и Fe [85, 115, 183] изучали, используя дополнительную интенсивность и ее свойства симметрии вблизи полей насыщения. Несмотря на наличие магнитного рассеяния эти эксперименты очень утомительны и требуют большого начального потока нейтронов.

Агломераты точечных дефектов должны приводить к более легко измеряемым эффектам МУР, поскольку контраст рассеяния много больше. Недавно были обобщены [115, 116] обширные исследования в монокристаллах Al структуры и поведения пор, при отжиге, образованных при облучении быстрыми нейтронами (см. [104, 130] и ссылки в этих работах). Для получения более полной картины микроструктуры этих образцов использовали сочетание методов рентгеновского и нейтронного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и аннигиляции позитронов. С точки зрения МУР может быть применена двухфазная модель, и при объемной доле ~ 1 % и размерах пор в несколько сотен ангстрем никаких эффектов межчастичной интерференции не замечено.

В то время как поры в облученном Al обнаружили склонность к фасетированию, образуя усеченные октаэдры, поры, образующиеся в закаленных и отожженных монокристаллах β'-NiAl строго стехиометрического состава показывают фасетирование по плоскостям {110}, образуя ромбические додекаэдры [64]. На рис. 26 показан пример рассеяния, полученный с помощью двухмерного детектора. Картина рассеяния отражает кристаллографическую симметрию фасетированной поры; МУР при мень-

ших значениях углов, чем показанные на рисунке, изотропно и в данном случае радиус инерции $R_G \approx 240$ Å.

Концентрация пор в исследованиях, указанных выше, составляет 0,1—1 % и в совершенных в других отношениях монокристаллах может быть легко измерена. В другом исследовании механических свойств металлов и сплавов образование пор при усталостных испытаниях или высокотемпературной ползучести составляет основную проблему и было бы желательно распознавать образование пор как можно раньше. МУР, и особенно МУР

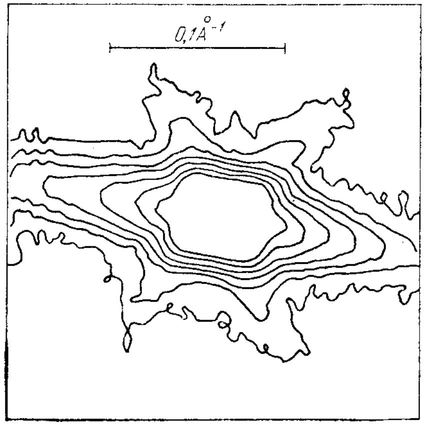


Рис. 26. Линии равной интенсивности МУР нейтронов, измеренного для монокристалла β'-NiAl, содержащего фасетированные поры. Кристалл был отожжен при 1600 °С, закален и затем состарен при 650 °С в течение 30 мин. Направление [110] параллельно первичному пучку. Позиционно-чувствительный детектор 64×64 см² расположен в 2,5 м от образца, длина волны нейтронов равна 6,64 Å. Масштаб: $0{,}1\ Å^{-1} = 2\pi k$ [64]

нейтронов, благодаря тому, что оно позволяет исследовать массивные образцы без специального их препарирования, является полезным методом, если другие вклады в рассеяние не очень велики [214].

В работе [165] исследовали образование пор на границах зерен в Cu, подвергнутой усталостным испытаниям, и обнаружили поры размером 100—900 Å, при этом предел обнаружения пор был оценен в $5 \cdot 10^{-7}$ объемной доли в гомогенном в других отношениях образце. В работе [227] измеряли МУР нейтронов в поликристаллическом Ni промышленной чистоты, испытанном на усталость. На рис. 27 показано распределение пор по размерам (в предположении, что поры имеют сферическую форму), полученное из кривых МУР (радиально усредненные двумерные данные и экстраполяции Гинье и Порода к малым и большим значениям $\vec{k}$) с использованием метода Федоровой и Шмидта [65]. Усталостные испытания проводились в вакууме при полностью обратимой амплитуде напряжений 55 мПа до 10^5 циклов. Было обнаружено сильное влияние температуры на образование пор.

Результаты высоковольтной электронной микроскопии показали, что средний размер пор может быть больше полученного по данным МУР, что, по-видимому, связано с неопределенностью

при экстраполяции к малым значениям $\vec{k}$ (наименьшее измеряемое значение $\vec{k}$ равно 10^{-3} Å^{-1}).

Маленькие поры размером ~ 20 Å были обнаружены при исследовании МУР нейтронов от ориентированного вдоль $\langle 111 \rangle$ монокристалла Cu, подвергнутого усталостной деформации [112]. На рис. 28 показана разница в МУР, соответствующем поздним и ранним стадиям испытаний. Основной вклад в рассеяние при малых $\vec{k}$ следует приписать дислокациям, а при больших $\vec{k}$ вклад дают поры (объемная доля $\sim 2 \cdot 10^{-5}$) или малые дислокационные петли. Наличие малых вакансионных кластеров в усталостных

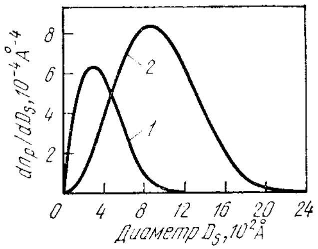


Рис. 27. Распределение по размерам сферических пор в поликристаллическом Ni после усталостных испытаний при 500 (*1*) и 590 °С (*2*), полученное методом МУР нейтронов [227]

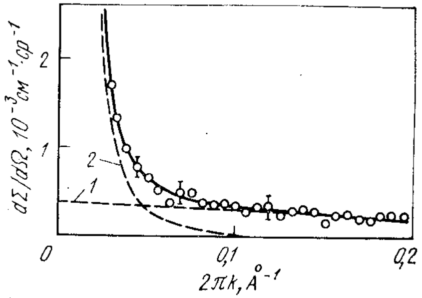


Рис. 28. Разница в МУР нейтронов между ориентированными вдоль $\langle 111 \rangle$ монокристаллами Cu, подвергнутыми усталостным испытаниям до 80 и 20 % (пик упрочнения) ожидаемой долговечности [112]:

0 — экспериментальные значения;

——— — суммой кривых *1* (рассеяние от пор) и *2* (рассеяние от дислокаций)

полосах скольжения Cu, подвергнутой усталостным испытаниям, подтверждается и при исследованиях методом аннигиляции позитронов [129].

Наконец, в ряде аморфных сплавов, например в $Pd_{80}Si_{20}$, обнаружены неоднородности большей величины [203], имеющие размеры $R_G \approx 10$ мкм. Холодная обработка уменьшает это «очень малоугловое» рассеяние. При исследовании аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{40}C_{14}P_6$, основываясь на результатах магнитного МУР нейтронов, сделали вывод о наличии центров напряжений, соответствующих квазидислокационным диполям [86].

5.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ

Специальным случаем рассеяния при малых значениях $\vec{k}$ является брэгговская дифракция от структур с большими периодами решетки или с большемасштабной периодичностью. Решетка линий тока сверхпроводников II рода с типичным значением

параметра ~ 1000 Å, впервые обнаруженная с помощью рассеяний нейтронов [44], была позже детально исследована в различных материалах и условиях. Подробно эти исследования описаны в обзорах [81, 106, 182]. Периодические и близкие к периодическим многослойные структуры были также исследованы в условиях «зеркальные отражения» вблизи критического угла полного отражения [45, 102, 193]. Такие исследования весьма существенны для разработки рентгеновских и нейтронных зеркал.

На малых углах многократное преломление в двухфазных системах может вуалировать рассеяние, особенно в случае толстых образцов и большой длины волны [11, 115, 183]. Разделить преломление и рассеяние, в принципе, можно, меняя длину волны первичного пучка. Сильное многократное преломление нейтронов на магнитных доменах оценено в [71, 106, 115].

Очень простым методом регистрации изменений в микроструктуре образца является измерение его пропускания. Как следует из уравнения (13), пропускание зависит от уменьшения эффективного сечения, т. е. рассеяние за пределами интервала измерения пропускания эквивалентно дополнительному поглощению. Метод был предложен для неразрушающего контроля материалов с большими неоднородностями структур, например полостями [166]. При строго сколлимированном пучке и при условии, что МУР является единственным источником дополнительного (переменного) рассеяния, изменение в пропускании соответствует изменению интервальной интенсивности МУР, соответствующей уравнению (65), или в случае изотропного рассеяния

$$Q = \frac{4\pi}{V_s} \int_0^\infty \vec{k}^2 \frac{d\sigma}{d\Omega} (\vec{k})\, d\vec{k}. \tag{80}$$

В действительности, нижний предел интегрирования должен иметь конечное значение, равное $\vec{k}_m$. Можно также работать с заданным значением угла $4\theta_a$ для измерения пропускания и изменять длину волны падающего излучения, изучая таким образом влияние на величину интеграла в уравнении (80) его нижнего предела $k_m \approx 2\pi\theta_a/\lambda$ (об экспериментах с ультрахолодными нейтронами см. [61]). Поскольку при этом многие детали функции рассеяния будут утрачены, то предпочтительнее проводить измерения угловой зависимости, если интенсивность достаточно велика для этого.

Протяженную тонкую структуру края поглощения рентгеновских лучей (ПТСРСП—EXAFS), т. е. энергетическую зависимость поглощения в интервале до 1000 эВ за краем поглощения (например, на рис. 2 показан *K*-край) можно теперь получить достаточно точно. Основным физическим процессом, приводящим к осцилляциям коэффициента поглощения, является изменение под действием соседних атомов конечного состояния фотоэлектрона

возбужденного атома (см. например, [201]). Влияние различных химических компонентов на фазу и амплитуду осцилляций довольно сложно, но, в принципе, специфично для каждого типа атомов. Ближайшие соседи возбужденного атома оказывают наиболее существенное влияние на осцилляции, и поэтому метод ПТСРСП является многообещающим инструментом, дополняющим возможности методов исследования рассеяния во всех обсужденных и упомянутых в этой главе областях. Введением в эту развивающуюся область могут служить исследования разбавленных сплавов алюминия, содержащих растворенные атомы, кластеры или зоны [67, 143, 173].

6. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

Как указывалось в разделе 2.4, когерентное неупругое рассеяние нейтронов является разносторонним методом исследования фононов [уравнение (24) и (25)], в то время как спектральный анализ некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов содержит информацию о диффузионном движении. Рассмотрим несколько примеров.

6.1. ФОНОНЫ В РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Динамические свойства кристаллов очень чувствительны к дефектам решетки и резко меняются вблизи фазовых переходов. Фононы и дефекты подробно рассмотрены в работе [156], а фононы и фазовые превращения в [47]. В качестве примера на рис. 29 показано частотное распределение для нескольких волновых векторов фононов в монокристалле меди, в котором созданы пары Френкеля (концентрация $1{,}3\cdot10^{-4}$) путем облучения тепловыми и быстрыми нейтронами. Измеренные фононные пики смещены относительно их положения в бездефектной меди, а на высокочастотной стороне появляется дополнительная компонента. В результате последующего отжига смещение пиков исчезает (72 К), но дополнительная высокочастотная структура пропадает только при 800 К. Часть этих результатов можно объяснить резонансным спариванием фононов с равновесными модами расщепленных межузельных атомов, однако свой вклад вносят и другие дефекты, возможно, малые вакансионные кластеры.

На фононных спектрах одномерных систем часто имеются аномалии при температурах, существенно более высоких, чем температуры превращений. Для $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot H_2O$ — пример, уже приводимый в разд. 4.3 — на рис. 30 показана фононная дисперсионная поверхность для акустических фононов, распространяющихся вдоль направления цепочки. Аномалия для продольных мод связана с особой формой поверхности Ферми, которая в одномерном случае ограничена парой точек. Из-за электрон-фононного взаимодействия можно ожидать фононных аномалий в процессах рассеяния, происходящих на противоположных сторонах поверхности Ферми, связанных волновым вектором $2k_F$ (k_F — волновой вектор Ферми), т. е. при сохранении энергии электронов. В одномерном случае электронная восприимчивость расходится при волновом векторе, равном $2k_F$, и, как видно на рис. 30, возникает гигантская аномалия Кона. Результаты исследования сдвигового превращения при более низкой температуре (см. 4.3)

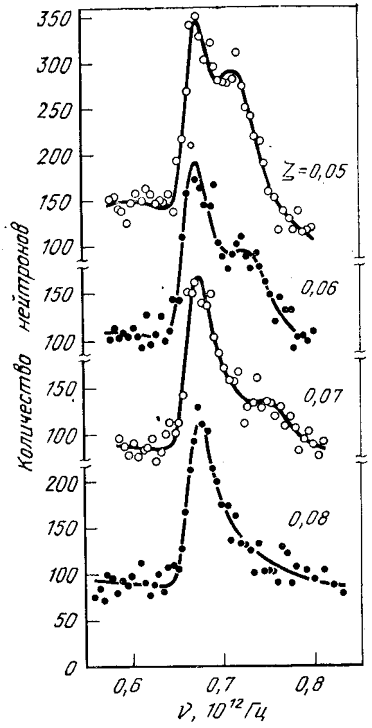


Рис. 29. Частотное распределение нейтронов, рассеянных облученной медью при 4 К для $\vec{g} = (0,\ 0,\ \xi)/a$. Светлые и темные кружки соответствуют экспериментальным данным, а линии — следствие предположения о резонансном спаривании равновесных мод расщепленных межузельных атомов [156]

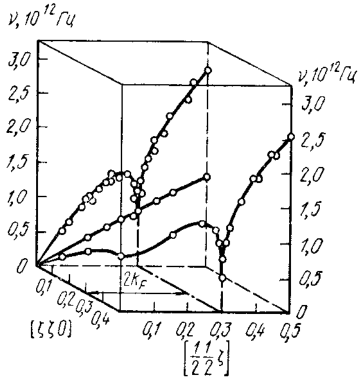


Рис. 30. Дисперсионная поверхность $K_2Pt(CN_4)Br_{0,3}\cdot H_2O$ при комнатной температуре для акустических фононов, распространяющихся вдоль направления цепочки [34]

можно интерпретировать как проявление этой аномалии Кона в картине статических смещений, приводящей к ее модуляции с периодом $1/2k_F$ (для детального обсуждения см. [34]).

6.2. ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ

В ряде обзоров (например, [197]) описано использование некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов (см. 2.4) для изучения движения водорода в металлах. Здесь мы приведем другой пример использования тех же принципов.

С помощью спектрометров обратного рассеяния можно регистрировать такие малые изменения энергии нейтронов, как 10^{-7}—10^{-8} эВ, что соответствует движению атомов на временной шкале 10^{-7}—10^{-9} с или коэффициентам диффузии величиной всего в 10^{-8}—10^{-6} см^2/с. Следовательно, если сечение некогерентного рассеяния велико, а поглощение мало, то можно изучать самодиффузию

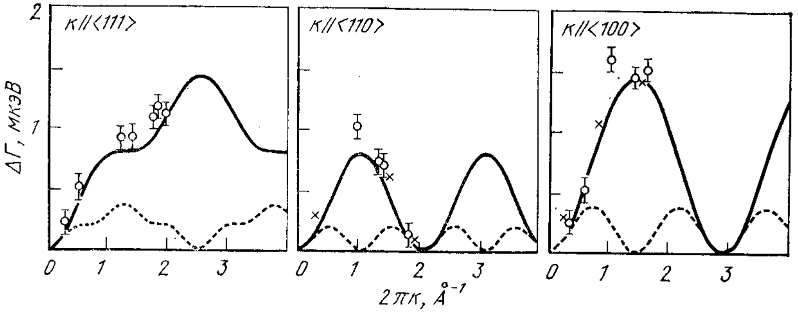


Рис. 31. Ширина линии квазиупругого рассеяния ΔΓ (полная ширина на половине высоты) в зависимости от $2\pi\vec{k}$, измеренная для Na при 369,2 K [87]: 0 — по данным [87]; × — по данным [3]; ——— — теоретические значения, полученные в предположении моновакансионного механизма диффузии с перескоками в направлении ⟨111⟩; ——— — теоретические значения для моновакансионной диффузии с перескоками в положении ближайших соседей

в твердых телах при температурах, близких к температуре плавления. В работе [86] описано исследование самодиффузии в Na (о. ц. к.) в температурном интервале 323—370,2 К (точка плавления 370,9 К) с использованием квазиупругого рассеяния нейтронов. На рис. 31 показана ширина квазиупругой линии вдоль трех кристаллографических направлений в зависимости от $\vec{k}$ (с использованием ранее полученных данных [3]) и две группы теоретических кривых. Представляется, что моновакансионный механизм перескоков в положение ближайших соседей находится в достаточно хорошем соответствии, но если попытаться согласовать результаты нейтронных исследований с данными по диффузии меченых атомов [153], то необходимо предположить наличие вклада бивакансий.

Глава 5. МИКРОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА[1]

Е. Д. Хондрос, М. П. Си (*E. D. Hondros, M. P. Seah* — Division of Materials Applications National Physical Laboratory Teddington, Middlesex, U. K.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сто лет назад один из основателей современного физического материаловедения Робертс-Остен [103] отметил, что одна тысячная доля сурьмы катастрофически ухудшает свойства меди. Уже в то время было известно, что добавки некоторых элементов значительно меняют механические и физические свойства металлов. Например, добавки углерода повышают прочность железа, а электрическое сопротивление меди зависит от содержания примесей. Ухудшение механических свойств материалов при снижении их чистоты объясняется резким повышением хрупкости из-за межкристаллитного растрескивания и иллюстрирует основное содержание данной главы, в которой мы будем рассматривать влияние химического состава поверхностей раздела на физические и химические свойства поликристаллических материалов. Превращения пластичных материалов в хрупкие, разрушающиеся по границам зерен, подчеркивает важность изучения изменений химического состава границ раздела.

Термин микрохимия поверхностей раздела обозначает все явления, которые приводят к образованию зон химической неоднородности в поликристаллических материалах как в равновесном, так и в неравновесном состояниях.

В металлургической практике термин сегрегация употребляется в его первоначальном смысле для обозначения локального повышения концентрации элементов при кристаллизации расплава. В более позднее время этим термином стали обозначать изменения химического состава на границах зерен. Сегрегация элементов на границах зерен является причиной отпускной хрупкости и образования трещин в отливках низколегированной стали. Присутствие примесей на границах зерен, приводящее к вышеприведенным эффектам, определяется в металлургической литературе как образование сегрегаций в металлургических циклах [85]. В данной главе будет проводиться различие между этим типом сегрегаций и перераспределением примесей при затвердевании. Кроме того, будет показано, что перераспределение элементов в равновесных условиях (равновесные сегрегации) обратимо с термодинамической точки зрения и аналогично явлениям хемосорбции и адсорбции, подробно исследованных химиками при взаимодействии газов со свободными поверхностями материалов. Хотя исторически сложилось, что термин сегрегация и адсорбция употребляются для обозначения изменений химического состава на внутренних поверхностях раздела (сегрегации) и на внешних (адсорбции), мы будем употреблять оба термина для того, чтобы подчеркнуть схожесть процессов на внешней свободной поверхности и на внутренних поверхностях раздела, таких, например, как границы зерен.

Кроме границ зерен, которые являются важнейшими с точки зрения материаловедения внутренними поверхностями раздела, будут рассмотрены процессы на межфазных границах, дефектах упаковки, поверхностях раздела частица—матрица. С макроскопической точки зрения, свойства этих поверхностей раздела одинаковы, несмотря на большие различия в атомной структуре. Термодинамический анализ позволяет описывать эти поверхности на основе классических концепций химии адсорбционных процессов, при этом конкретная форма и величина адсорбционных параметров определяется природой данной поверхности раздела.

Микрохимические явления на поверхностях раздела в поликристаллах иллюстрируются схемой на рис. 1. Если многокомпонентное твердое тело нахо-

[1] В отечественной литературе принят термин физико-химия поверхностей раздела. *Прим. ред.*

дится в равновесии при постоянной температуре, достаточной для обеспечения быстрого массопереноса, то химические потенциалы всех веществ, находящихся в состоянии твердого раствора, одинаковы в пределах всей системы. По сравнению с беспорядочным равномерным распределением растворенных веществ, характерным для идеального монокристалла, в гетерогенной системе поверхностно-активные вещества будут скапливаться на границах раздела, как схематически показано на рис. 1. Уровень обогащения поверхностей определяется только параметрами системы при равновесии, а не предысторией материала. Так как химическое обогащение поверхностей может быть воспроизведено в идентичных физико-химических условиях, то в этом смысле равновесные сегрегации полностью обратимы.

Существенной особенностью равновесных сегрегаций как на свободной поверхности, так и на границах зерен или поверхностях раздела частица—матрица является зависимость ширины обогащенной зоны от структурной ширины данной поверхности раздела. Поле искажений структуры вблизи границы зерна не превышает нескольких межатомных расстояний и, как было показано в экспериментах, ширина обогащенной области того же порядка. Локализация изменений химического состава в пределах нескольких межатомных расстояний от поверхности раздела является характерной особенностью равновесных сегрегаций. Когда мы говорим о частичном моноатомном слое сегрегации на границе зерна или на другой поверхности, то по аналогии с мономолекулярными адсорбционными слоями в химии поверхности, полагаем, что атомы примеси замещают часть атомов моноатомного слоя, расположенного в виде тонкой прослойки плотноупакованных атомов вдоль поверхности раздела. Это, конечно, идеализация структуры, и на практике такие моноатомные слои, вероятно, не образуются. Однако такая идеализация позволяет вводить количественные характеристики сегрегаций.

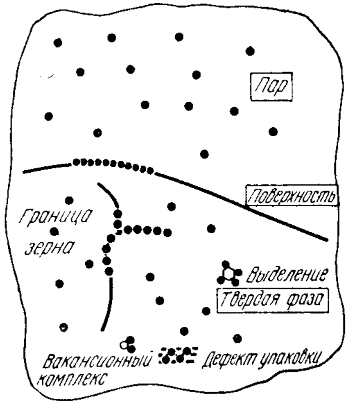


Рис. 1. Типы поверхностей раздела в поликристаллическом материале, на которых возможна адсорбция или микросегрегация

В противоположность равновесным сегрегациям, при некоторых процессах возможно образование обогащенной области вблизи границы зерна шириной до нескольких микрон. Ширина обогащенной области зависит в этом случае от скорости охлаждения материала с высокой температуры. Эффекты такого рода наблюдались в серии экспериментов по измерению профиля микротвердости поперек границы зерна в разбавленных твердых растворах [138]. Широкие области обогащения могут быть отнесены к микрохимии поверхностей раздела, но по нашему мнению, являются менее распространенными явлениями по сравнению с равновесными сегрегациями. Кроме того, механизмы возникновения широких областей измененного состава и равновесных сегрегаций различны. Широкие области могут возникать из-за образования потоков вакансий при снижении температуры материала и увлечении вакансиями атомов растворенных веществ, что и приводит к обогащению широких приграничных областей. Этот процесс, характерный для определенных систем, может быть использован в металлургической практике и поэтому, наряду с другими сопутствующими вопросами, будет рассмотрен в конце главы. Для описания широких областей обогащения мы будем употреблять термин неравновесные сегрегации.

Для того, чтобы понять воздействие микрохимических процессов на поверхностях раздела на физику металлургических процессов, целью данной главы будет описание равновесных и неравновесных сегрегаций на основе физических, химических и кинетических параметров и выявление связи таких сегрегаций с изменениями механических свойств, в особенности охрупчивания материалов. Механизм влияния узких моноатомных слоев примесей на границах

зерен, приводящий к значительному изменению объемных механических свойств материала, рассматривался в многочисленных работах. Здесь же основное внимание будет сконцентрировано на тщательном анализе влияния микрохимии поверхностей раздела на механические свойства.

2. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА

Важнейшим термодинамическим параметром, характеризующим любую поверхность раздела, является свободная энергия поверхности, которая зависит от величины сил связи атомов на данной поверхности. В жидкостях она определяется через силы поверхностного натяжения и характеризует способность системы совершать работу. Примеси могут накапливаться на поверхностях раздела для того, чтобы обеспечить лучшую связь атомов на этой поверхности и, таким образом, снизить величину свободной энергии. Уменьшение свободной энергии поверхности раздела является причиной образования скоплений примесей на поверхности. Так, мыло, добавляемое в воду, снижает поверхностное натяжение воды.

Свободная энергия является основным термодинамическим параметром, характеризующим любые поверхности раздела в твердых и жидких фазах. Величина свободной энергии зависит от температуры, ориентации кристаллов, присутствия примесей и имеет определяющее влияние на механические и химические свойства материала.

Фундаментальная зависимость между свободной энергией поверхности и ее химическим состоянием была установлена Гиббсом [30]. Оновные принципы и математический аппарат теории Гиббса детально изложены в ряде монографий, например в [19]. В классическую формулировку, связывающую «натяжение на поверхности» жидкой фазы с объемным составом и присутствием примесей на поверхности, Гиббс ввел «разделяющую поверхность», которую он разместил таким образом, чтобы поверхностная концентрация растворенного вещества была на ней исчезающе малой. Для внутренних поверхностей раздела, таких как границы зерен, такой подход вызывает определенные трудности, так как положение такой математической разделяющей плоскости трудно установить из-за того, что физико-химические свойства вблизи границы раздела изменяются непрерывным образом. Поэтому при рассмотрении адсорбционных процессов на внутренних поверхностях раздела обычно используется подход, предложенный Гугенгеймом [34], согласно которому поверхность раздела представляет собой отдельную фазу конечной толщины. Термодинамические свойства такой поверхности раздела не зависят от ее толщины. Для многокомпонентной системы, следуя подходу разд. 9 гл. 10 [уравнение (9.8)] и заменяя поверхностное натяжение σ скалярной свободной энергией поверхности раздела γ, получаем

изотерму адсорбции Гиббса. В приближении разбавленного раствора для объемной молярной концентрации $X_c \ll 1$ получаем

$$(d\gamma/d \ln X_c)|_T = -RT\Gamma_2, \qquad (1)$$

где Γ_2 — избыток растворенного вещества на границе раздела, моль/м^2. Уравнение (1) представляет собой уравнение адсорбции Гиббса для разбавленных бинарных систем и может быть использовано в эксперименте для определения связи между объемным

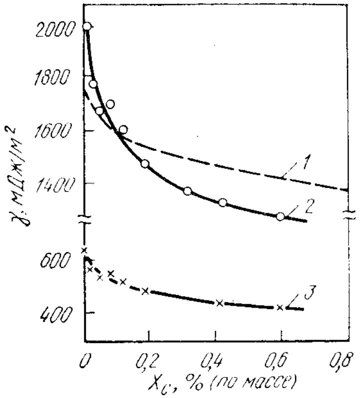


Рис. 2. Зависимость свободной энергии границы раздела в разбавленном растворе Fe—Sn. Данные для жидкой фазы из работы [73]:

1 — поверхность жидкой фазы; *2* — твердой фазы; *3* — границы зерна

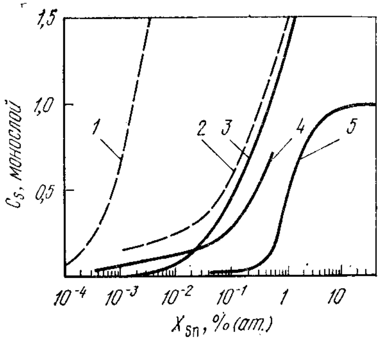


Рис. 3. Изотермы адсорбции олова на поверхностях раздела в железе. Зависимость поверхностной концентрации олова C_s от объемного содержания X_{Sn}:

1 — поверхность твердой фазы, 550 °C; *2* — граница зерна, 550 °C; *3* — поверхность твердой фазы, 1420 °C; *4* — граница зерна, 1420 °C; *5* — поверхность жидкости (расплава); *1* и *2* — получены прямыми измерениями методом Оже-спектроскопии; *3*—*5* — по данным рис. 2

составом поверхности и изменением свободной энергии любой поверхности раздела в твердых и жидких телах (см. также гл. 10, разд. 9.1).

На рис. 2 показано изменение свободной энергии поверхностей раздела в железе для поверхностей жидкой, твердой фаз и границ зерен в зависимости от содержания олова [116]. Вид зависимости свободной энергии от содержания олова для всех трех поверхностей одинаков, при больших содержаниях олова влияние состава на энергию поверхностей раздела уменьшается. Для большинства бинарных систем зависимость энергии поверхностей раздела от состава схожа и аналогична приведенной на рис. 2.

Для чистых металлов свободная энергия больше для твердой поверхности чем для поверхности расплава, а свободная энергия границ зерен приблизительно равна одной трети энергии свободной поверхности. По данным рис. 2 с помощью уравнения адсорбции Гиббса (1) определено количество вещества (Γ_2), присутству-

ющего на границе раздела (выраженное в молях на единицу площади). На рис. 3 эти данные приведены в виде зависимости состава поверхности (в монослоях) от общего содержания элемента (Sn) в сплаве. Кривая адсорбции на поверхности жидкой фазы (кривая *5*) выходит на насыщение при концентрации олова, соответствующей образованию монослоя атомов олова на поверхности. При увеличении содержания олова в объеме концентрация его на границах зерен и на поверхности твердой фазы увеличивается, однако для данной системы и при данных условиях эксперимента кривые адсорбции на границах зерен (*2* и *4*) и на поверхности

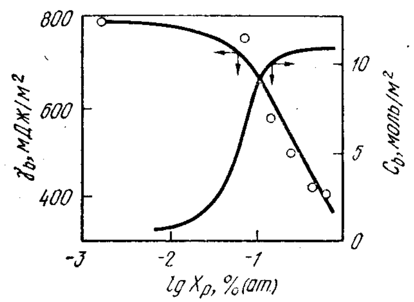


Рис. 4. Свободная энергия зерна γ_b и изотерма сегрегации фосфора на границах зерен в зависимости от объемного содержания фосфора X_P в сплаве (C_b — концентрация фосфора на границах зерен)

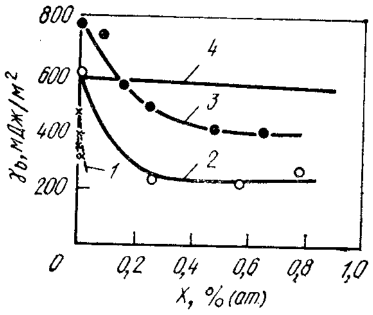


Рис. 5. Зернограничная энергия γ_b как функция концентрации раствора X для системы Cu—Bi (*1*), Cu—Sb (*2*), Fe—P (*3*), Cu—Au (*4*)

твердой фазы (*1* и *2*) не выходят на насыщение из-за образования нескольких слоев атомов олова на поверхности. Система Fe — Sn в этом смысле не является типичной [113].

Разбавленные твердые растворы фосфора, серы и кислорода в железе имеют сходные свойства с точки зрения микрохимии поверхностей. Зависимость свободной энергии границ зерен от объемного содержания фосфора в сплаве приведена на рис. 4 [48]. Концентрация фосфора на границах зерен рассчитана на основе данных о поверхностном натяжении при 1450 °C. На участке кривой, соответствующем насыщению, расчетное содержание фосфора равно $0{,}65 \cdot 10^{19}$ атомов/м^2, что приблизительно соответствует трем моноатомным слоям фосфора на границе зерна, если рассматривать атомы фосфора как жесткие сферы. Концентрация фосфора на границах зерен равна $1{,}4 \cdot 10^{19}$ атомов/м^2, что сравнимо с концентрацией фосфора на свободной поверхности сплава при насыщении и равно соотношению 0,75 атомов фосфора на один атом железа.

Следует отметить, что до появления современных спектроскопических методик исследования поверхности расчеты на основе уравнения Гиббса были единственным методом получения данных

о составе поверхностей раздела. Наклон изотермы поверхностного натяжения при неограниченном разбавлении раствора, характеризующий поверхностную активность растворенного элемента, использовался обычно в химии поверхностей для определения способности элемента уменьшать поверхностную энергию и, таким образом, позволял оценить склонность к сегрегации этого элемента на поверхности. Активность определяется из соотношения

$$\eta_s = (d\gamma_s/dX_c)\,|_{X_c\to 0}. \qquad (2)$$

Поверхностная активность позволяет проводить количественные оценки сегрегации элементов на поверхности в различных сплавах. Активность различных элементов в одном и том же материале может изменяться в широких пределах. Так, при растворении в железе поверхностная активность кремния 0,13 Дж/м^2 на один атомный процент концентрации, для фосфора 3,2 Дж/м^2, для кислорода 10 кДж/м^2. Зернограничная сегрегация золота, сурьмы и висмута в меди и (для сравнения) сегрегация фосфора в железе приведена на рис. 5 [50]. В сплавах на основе меди широкие пределы изменения наклона кривых зависимости зернограничной энергии от состава указывают на большие различия поверхностной активности Bi, Sn и Au в Cu и, следовательно, их склонность к образованию сегрегаций на границах зерен так же будет изменяться в широких пределах. Следует отметить, что в системе Cu — Bi, в которой поверхностная активность висмута наибольшая, изменение его содержания наиболее сильно влияет на свойства сплава.

Как будет показано позднее, требования технологии являются стимулом для исследования микрохимии поверхностей как в двойных, так и в многокомпонентных системах, при этом широкие возможности открываются при использовании современных методик исследования поверхности. Параметром, характеризующим адсорбцию на поверхности раздела, является коэффициент обогащения поверхности β_s, определяемый как отношение между концентрацией элемента на границе раздела X_s (в молярной доле в моноатомном слое) и объемной концентрацией X_c (выраженной в молярных долях). Таким образом

$$\beta_s = X_s/X_c = \Gamma_s/\Gamma_s^0 X_c, \qquad (3)$$

где Γ_s — содержание растворенного вещества на поверхности, моль/м^2, определенное ранее в уравнении Гиббса как Γ_2; Γ_s^0 — количество растворенного вещества, образующего плотноупакованный моноатомный слой на единице площади поверхности раздела. Из уравнений (1) и (2) может быть определена связь между коэффициентом обогащения поверхности и поверхностной активностью:

$$\beta_s = \frac{X_s}{X_c} = -\left(\frac{1}{RT\Gamma_s^0}\frac{d\gamma_s}{dX_c}\right)\Big|_T = -\frac{1}{RT\Gamma_s^0}\eta_s. \qquad (4)$$

С помощью уравнения (4) может быть проведено сравнение результатов, полученных с использованием уравнения Гиббса и на основе спектроскопических данных.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОХИМИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

В настоящее время доступна обширная литература по экспериментальному определению состава поверхностей раздела, особенно подробно исследовалась сегрегация примесей на границах зерен из-за важности этого процесса в технологии металлургического производства. Состав поверхностей раздела определялся в основном косвенными методами, например: измерением электродного потенциала на поверхности зернограничного излома; анализом с помощью рентгеновских методов изменения параметра решетки в материалах, отличающихся размером зерна; измерением внутреннего трения и микротвердости; спектрографическим анализом вещества, экстрагированного из области границ зерен; методами авторадиографии и на основе анализа процессов аномального роста зерен. Обзор методик исследования состава поверхностей раздела дан в работах [52, 65]. Развитие в последние годы новых методов исследования поверхностей, основанных на электронной и ионной эмиссии частиц с поверхности, позволяет проводить эксперименты по прямому определению состава поверхности.

3.1. ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА. ТЕОРИЯ ГИББСА

Классический метод Гиббса по определению энергии границы раздела и концентрации того или иного элемента на поверхности раздела состоит в определении экспериментальной зависимости энергии границы раздела от объемного состава и вычислении на основе этих данных концентрации элемента на границе раздела. Определение таким образом состава поверхности раздела требует предварительных предположений о механизме взаимодействия примеси с границей раздела. Наиболее часто этот подход применялся при исследовании бинарных систем, попытки определения этим методом состава границ раздела в многокомпонентных системах, таких, например, как сложнолегированные стали, были менее удачны.

Необходимость определения величины свободной энергии поверхностей раздела в твердом теле, например, на основе изучения закономерностей роста зерен или процессов зарождения, стимулировала развитие таких методов, как калориметрия теплот растворения или контролируемого скола кристаллов. Для измерения свободной энергии поверхностей раздела в металлах наиболее эффективным и, по-видимому, единственным косвенным методом получения данных по сегрегации элементов на границах раздела является метод нулевой ползучести. Информация о свободной

энергии поверхности раздела определяется в этом методе на основе анализа критической величины внешней нагрузки, уравновешивающей силы поверхностного натяжения на поверхности раздела, которые стремятся уменьшить поверхность твердого тела и границ раздела. Детали этой методики подробно описаны в работе [51].

Идея, что при высокой температуре твердое тело будет сжиматься для уменьшения поверхностной энергии на величину, измеримую с помощью специальных приспособлений, используется в различной форме во многих экспериментах. Следует отметить главное ограничение этого метода, состоящее в том, что изменение формы зависит от скорости диффузии в твердом состоянии, поэтому на практике метод применим только для температур, больших $0{,}7T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления).

Эксперимент по определению энергии поверхностей раздела методом нулевой ползучести выглядит следующим образом. Образец состоит из пакета тонких нитей, границы зерен в каждой нити перпендикулярны ее длинной оси. Образец с набором нагрузок помещается в специальную ячейку и выдерживается при постоянной температуре в контролируемой атмосфере некоторое время, в течение которого непрерывно определяется деформация образца. Другой вариант этой методики описан в работе [48], где использовался образец в виде фольги, деформация образца определялась рентгеновским методом. В этом варианте метода нулевой ползучести достигнута бóльшая точность измерения, так как применяли очень тонкие фольги. Для поликристаллической фольги с размером зерен d при однородно распределенной нагрузке и с границами зерен, расположенными перпендикулярно плоскости фольги, при нулевой скорости деформации, т. е. в равновесии, теории дает следующее выражение для нагрузки, действующей на образец:

$$F = \gamma_s w - tw\gamma_b/2d, \qquad (5)$$

где F — внешняя сила; w и t — ширина и толщина фольги; γ_s и γ_b — свободная энергия внешней поверхности и зернограничная.

Схема эксперимента приведена на рис. 6. Образец в виде фольги помещен в алюминиевую трубку, грузы на образце размещены в пяти точках; таким образом, нагрузка на образец увеличивается снизу вверх. С помощью такой установки были исследованы четыре сплава; состав сплавов изменялся в необходимых пределах, все эксперименты проводились в идентичных условиях, изменения размеров образцов регистрировались на одной и той же рентгеновской фотопластинке. Соответствующая равновесию нагрузка F/wt определяется из зависимости скорости деформации от напряжения при нулевой скорости деформации, как показано на рис. 7. Определенная таким образом величина F/wt, соответствующая нулевой ползучести, подставляется в уравнение (5). Так определяется величина свободной энергии поверхностей раздела.

Обычно в уравнении (5) вторым членом, зависящим от энергии границ зерен, можно пренебречь из-за его малости по сравнению с первым членом, определяемым энергией внешней поверхности образца, и тогда из уравнения (5) можно определить энергию внешней поверхности твердого тела. Точность измерения энергии поверхности твердого тела методом нулевой ползучести при тщательном проведении эксперимента, обеспечивающем поддержание

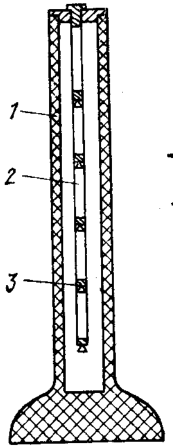


Рис. 6. Схема эксперимента по определению энергии поверхностей раздела твердого тела методом нулевой ползучести. Ползучесть определяется с помощью метода рентгеновской радиографии, направление рентгеновского излучения указано стрелками:
1 — алюминиевая ячейка; 2 — образец в виде фольги; 3 — нагрузка

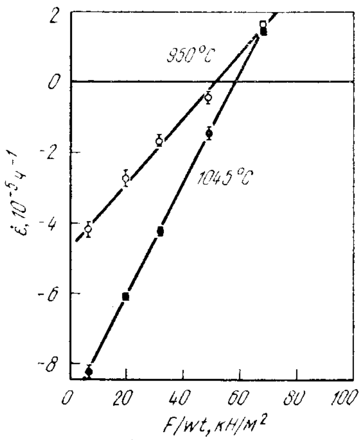


Рис. 7. Зависимость скорости деформации образца $\dot{\varepsilon}$ от приложенного напряжения $F/\omega t$. Нагрузка, соответствующая нулевой скорости ползучести, определяется интерполяцией

условий химического равновесия, составляет ±5 %. Дальнейшее развитие эта методика получила при применении ориентированных фольг, что позволило определить свободную энергию поверхности с конкретной ориентацией.

Для измерения свободной энергии границ зерен в твердом теле используется ряд методов. Важнейшим из них является изотермическая калориметрия. Измерения этим методом проводятся в основном для чистых металлов. Единственные систематические данные по зависимости энергии границ зерен от состава получены при использовании методик, основанных на изучении равновесной геометрии границ зерен, пересекающихся с другими поверхностями раздела, например с внешней поверхностью, и на основе этого позволяющие определить отношение энергии границ зерен и энергии свободной поверхности.

Кинетика массопереноса позволяет пересекающимся поверхностям раздела принять равновесную конфигурацию, соответствующую минимуму поверхностной энергии системы, и анализ сил поверхностного натяжения на стыке поверхностей раздела дает возможность определить их энергию [123]. При определении энергии границы зерна этим методом анализируется форма канавки, образующейся при пересечении границы зерна с внешней поверхностью кристалла (рис. 8). Конфигурация тройного стыка соответствует равновесию сил поверхностного натяжения на свободной поверхности и на границе зерна. Предполагая, что все поверхности являются изотропными:

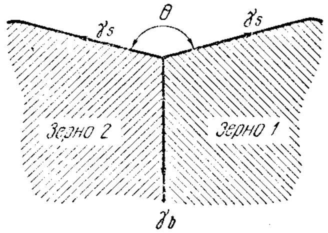


Рис. 8. Равновесная конфигурация пересечения границы зерна с внешней поверхностью тела: γ_b — энергия (поверхностное натяжение) границы между зернами; γ_s — энергия (поверхностное натяжение) свободной поверхности; θ — угол канавки, соответствующий равновесию.

$$\gamma_b = 2\gamma_s \cos(\theta/2), \qquad (6)$$

где θ — угол канавки на внешней поверхности.

На практике измерения этим методом проводят в условиях, позволяющих использовать величину γ_s, определенную из экспериментов по нулевой ползучести. Угол θ измеряют примерно на 50 пересечениях границ зерен с внешней поверхностью после длительной выдержки образца при повышенной температуре, обеспечивающей равновесную геометрию стыка. При таких условиях эксперимента, как показано в работе [44], ошибка, возникающая из-за анизотропии поверхностной энергии, пренебрежимо мала, если измерения угла θ на поверхности проводятся для большого количества стыков.

3.2. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ

Простота интерпретации измерений характеристик поверхности с помощью современных спектроскопических методов анализа поверхности послужила дополнительным стимулом развития работ по исследованию микрохимии свободных поверхностей и поверхностей раздела. Для анализа состава поверхности и реакций на поверхности с помощью современных спектроскопических методик необходимо поддерживать вакуум вокруг образца в течение длительного времени на уровне 10^{-8}—10^{-9} Па. Высокий вакуум необходим для предотвращения загрязнения поверхности материала в процессе исследования. В качестве иллюстрации быстроты загрязнения чистой поверхности можно указать, что поверхность излома большинства металлов покрывается на воздухе монослоем атомов кислорода за время порядка одной наносекунды.

Технология получения высокого вакуума была развита в середине шестидесятых годов и примерно с 1970 г. методы исследования поверхностей стали доступны для широкого круга исследователей. Наиболее развиты к настоящему времени Оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рассеянных ионов и масс-спектроскопия вторичных ионов. Для исследования сегрегаций на поверхности используются в основном Оже- и фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия рассеянных ионов. Поверхность твердого тела может быть очищена бомбардировкой ионами аргона, и сегрегация какого-либо элемента может исследоваться как функция времени, температуры и состава окружающей атмосферы.

При исследовании границ зерен их чистую поверхность получают изломом образца по границам зерен с помощью специального приспособления, смонтированного непосредственно в высоковакуумной камере установки для исследования поверхности. Если сегрегирующий элемент увеличивает хрупкость границы зерна, то излом образца облегчается и возможен или при комнатной температуре, или при охлаждении до температуры жидкого азота. Если сегрегация не увеличивает склонность материала к хрупкому разрушению по границам зерен, то материал насыщают водородом для создания водородной хрупкости и последующего разрушения ударной нагрузкой образца [122]. Очевидно, что при определении температурных и временных зависимостей свежая поверхность должна быть получена для каждой температуры и времени обработки. Относительная легкость исследования свободной поверхности материала по сравнению с изучением внутренних поверхностей раздела до некоторой степени объясняет высокий уровень работ по исследованию свободных поверхностей по сравнению с исследованиями границ зерен.

Наиболее популярной методикой исследования поверхности является электронная Оже-спектроскопия [14]. Суть метода в ионизации атомов на поверхности образца сфокусированным пучком электронов, выбивающим электроны внутренних оболочек атомов. Энергия первичного пучка электронов изменяется от 1 до 30 кэВ. Вакансия на одном из уровней энергии в атоме, образовавшаяся из-за выбивания электрона с этого уровня первичным электроном, может быть заполнена за счет перехода на этот уровень другого электрона с уровня, соответствующего большей энергии. Разница энергий электрона на этих двух уровнях может либо излучаться в виде характеристического рентгеновского излучения (этот эффект является основой рентгеновского микроанализа, позволяющего определять объемный состав твердого тела), либо передаваться одному из электронов на ближайшей оболочке в атоме, который вследствие этого эмиттируется из атома, и который называется Оже-электроном. На рис. 9, *а* приведена схема Оже-процесса. На схеме представлены уровни

электронов на внутренних оболочках для элементов с атомным номером большим номера неона. Первичная вакансия создается в K-оболочке, вакансия может быть заполнена электроном с оболочки, соответствующей большей энергии электрона, например L_3, избыток энергии передается одному из электронов, в данном случае, например на том же уровне L_3, который эмиттируется в вакууме, имея энергию E_A. Эта энергия Оже-электрона определяется видом атома и вычисляется из соотношения

$$E_A = E_K - E_{L_3} - E_{L_3}. \tag{7}$$

Из множества незапрещенных переходов в атоме только несколько являются наиболее интенсивными и, таким образом, каждому элементу периодической системы соответствует несколько

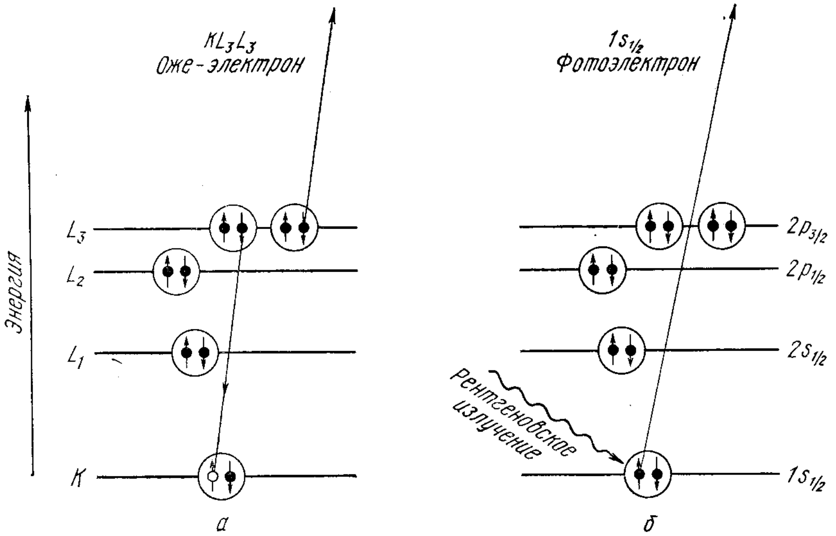


Рис. 9. Схема энергетических уровней электронов в атоме при эмиссии Оже-электрона (*а*) и фотоэлектрона (*б*)

наиболее интенсивных линий на Оже-спектре, что и позволяет идентифицировать атомы на поверхности. Атомы, расположенные на глубине большей, чем несколько монослоев (~1 нм), так же, как и атомы на поверхности, испускают Оже-электроны, но они из-за своей малой энергии сильно поглощаются и не доходят до поверхности материала. Поэтому интенсивность Оже-линий на спектре определяется Оже-электронами, вылетевшими из атомов, расположенных в тонком приповерхностном слое толщиной ~1 нм.

Таким образом, Оже-электронная спектроскопия позволяет исследовать поверхность твердых тел с локальностью по глубине порядка 1 нм и (при хорошей фокусировке электронного луча) неоднородности на поверхности с разрешением ~100 нм. Возможна регистрация всех элементов периодической системы, кроме водорода и гелия, с чувствительностью ~0,1 % (ат.).

Пример, иллюстрирующий использование Оже-электронной спектроскопии для анализа сегрегаций, определяющих отпускную хрупкость стали 3Cr1/2Mo дан в работе [69]. Разрушение этой стали происходит по границам зерен (рис. 10). Анализ состава вблизи естественной трещины и на поверхности излома, полученного в высоковакуумной камере Оже-спектрометра, показал, что

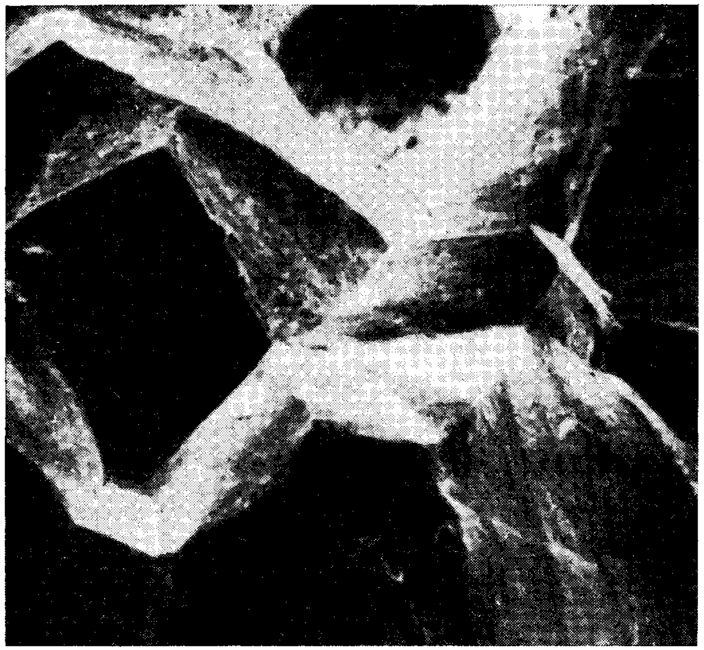


Рис. 10. Поверхность излома хромомолибденовой роторной стали в сканирующем электронном микроскопе; излом межкристаллитный. Микрофотография соответствует площади 200×200 мкм на образце [107]

45 % мест в моноатомном слое на границе зерна заняты атомами фосфора (рис. 11). Кроме фосфора на спектре присутствуют линии элементов хрома, молибдена, железа, входящих в состав стали, и углерода, присутствующего, вероятно, в виде карбидов на поверхности излома. Доказательство присутствия данного элемента именно на поверхности зернограничного излома может быть получено с помощью распыления поверхности ионами аргона. Изменение состава поверхности по мере ее распыления позволяет построить профиль распределения элемента в зависимости от расстояния от поверхности.

Данные по сегрегации различных элементов на границах зерен, полученные с помощью метода Оже-спектроскопии, приведены на рис. 12. Особенностью метода является возможность локального анализа состава в различных точках поверхности при применении хорошо сфокусированного пучка первичных электронов, возбуждающих Оже-спектр. Высокая локальность данного метода

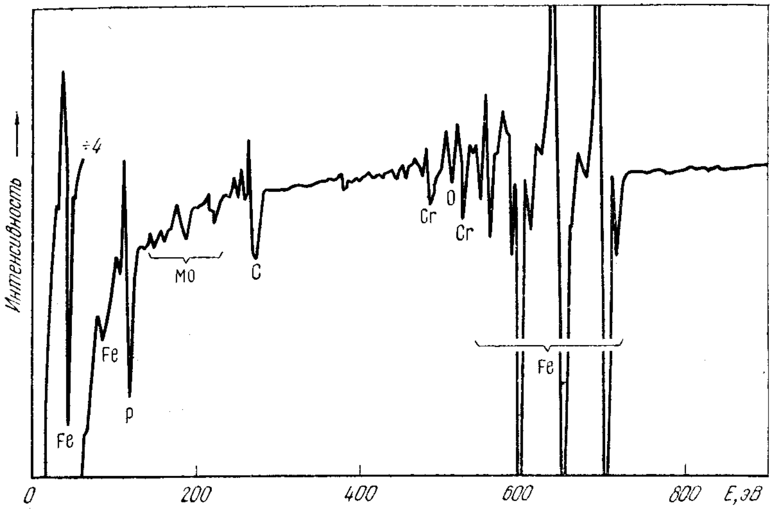


Рис. 11. Оже-спектр с поверхности излома, приведенной на рис. 10 [107]

позволяет исследовать анизотропию распределения элементов и изучать изменение состава поверхностей раздела частица — матрица.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [14] имеет ряд преимуществ по сравнению с Оже-спектроскопией, хотя и не обладает таким же высоким пространственным разрешением. Суть метода состоит в следующем. Интенсивное рентгеновское излучение, создаваемое рентгеновской трубкой, аналогичной используемой в рентгеноструктурном анализе, выбивает электроны из оболочек атома (см. рис. 9, *б*). Эмиттированные электроны (фотоэлектроны) имеют энергию E_x, определяемую соотношением

$$E_x = h\nu - E_{1s}, \qquad (8)$$

где $h\nu$ — энергия возбуждающего рентгеновского излучения; E_{1s} — энергия электрона на уровне 1*s* в атоме. Каждая линия на фотоэлектронном спектре соответствует энергии определенного уровня в атоме и позволяет определить присутствие этого атома на исследуемой поверхности. Точное положение линии на фотоэлектронном спектре, т. е. ее энергия и форма, зависят от химического состояния атома на поверхности — образование молекулы с уча-

стием данного атома приводит к изменению формы и положения линии этого элемента на фотоэлектронном спектре. Таким образом, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно определить химическое состояние атома. На рис. 13 показано изменение формы линии фосфора 2*p* (или L_{23}) на фотоэлектронном спектре от поверхности монокристалла железа в зависимости от того, образуют ли атомы фосфора твердый раствор в железе или присутствуют на поверхности в виде частиц Fe_3P. Кривая *1* соответствует фосфору в твердом растворе; кривая *2* — появляются частицы Fe_3P, что приводит к изменению

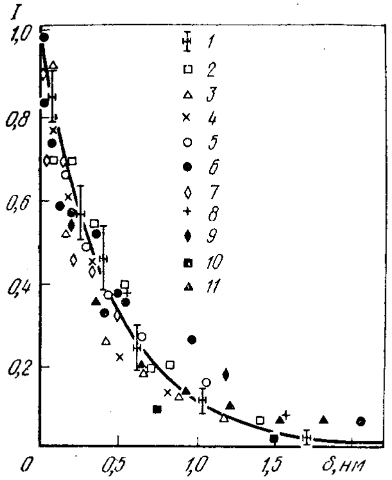


Рис. 12. Зависимость содержания сегрегирующего элемента (*I* — относительная интенсивность Оже-пика от расстояния δ от границы: *1* — S в Fe — 0,01 S; *2* — P в стали 5140; *3* — Sb в Fe — 2,2Sb; *4* — S в стали 5140; *5* — Sn в Fe—4Sn; *6* — Bi в Cu — 0,02 Bi; *7* — Y_2O_3 в Al_2O_3—$1Y_2O_3$; *8* — Ca в MgO; *9* — K в W; *10* — P в W; *11* — Fe в Cu

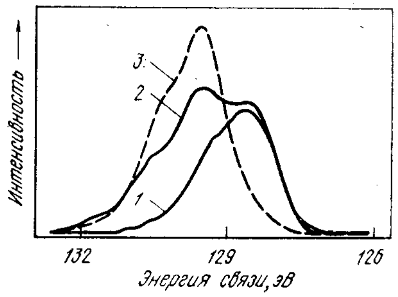


Рис. 13. Изменение формы линии 2*p* фосфора на фотоэлектронном спектре в зависимости от химического состояния:

1 — P в Fe (твердый раствор); *2* — промежуточное состояние, P в Fe + + P и в выделениях Fe_3P; *3* — линия P от выделений Fe_3P [24]

формы линии (на ней появляется максимум, соответствующий частицам Fe_3P); кривая *3* — соответствует частицам Fe_3P.

Сегрегация атомов на поверхности раздела может исследоваться так же с помощью метода спектроскопии рассеянных ионов. В этом методе [5] масса атомов, присутствующих на поверхности, определяется по величине потерь энергии ионов, испытавших соударение с атомами на поверхности. При использовании детектора, расположенного под углом θ по отношению к падающему на поверхность пучку ионов с массой M_i и энергией E_i, легко показать, что масса атомов *M*, расположенных на поверхности, может быть определена из выражения

$$M = M_i \left[\frac{E_i + 2\,(E_i E_M)^{1/2} \cos\theta + E_M}{E_i - E_M} \right], \qquad (9)$$

где E_M — энергия первичных ионов после соударения.

Таким образом, зная M_i, E_i, угол θ и измерив E_M, можно определить массу атома на поверхности. Недостатком метода является трудность анализа соседних тяжелых элементов (с массой большей массы меди) из-за слабой зависимости энергии рассеянного пучка ионов от массы атомов на поверхности. Тем не менее этот метод, по сравнению с фотоэлектронной и Оже-спектроскопией, имеет важное преимущество, заключающееся в возможности исследования процессов адсорбции и катализа на поверхности, так как информация в методе спектроскопии рассеянных ионов получается от монослоя атомов, расположенных на поверхности образца. Кроме того, по угловой зависимости интенсивности рассеяния может быть определена структура поверхностного слоя.

С помощью метода масс-спектроскопии вторичных ионов трудно исследовать сегрегацию элементов на поверхности, однако метод позволяет в ряде случаев получить информацию, недоступную для других методик. При исследовании материала методом масс-спектроскопии вторичных ионов поверхность бомбардируется пучком ионов, обычно это ионы Ar, с энергией от 1 до 3 кэВ, и плотностью потока ионов в несколько наноампер на 1 $см^2$ [6]. Анализируется масса вторичных ионов, выбиваемых с поверхности, возможен анализ комплексов из нескольких атомов. С помощью данного метода на поверхности наблюдались комплексы, состоящие из двадцати и более атомов [13]. Метод позволяет определять водород в материале и по своей чувствительности превосходит методы фотоэлектронной и Оже-спектроскопии, но трудность получения количественных характеристик состава поверхности делает его менее популярным при исследовании сегрегации на поверхности.

3.3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

При исследовании обогащения границ зерен используется несколько микроскопических методик. Преимуществом микроскопических методов является возможность исследования границ в их естественном состоянии в объеме материала, в отличие от изучения поверхностей излома спектроскопическими методами.

Одной из популярных микроскопических методик является ионный микроанализ, иногда называемый вторичной ионной микроскопией. В этом методе для создания изображения поверхности применяется масс-спектрометр, модулирующий яркость изображения в зависимости от интенсивности выбранной линии на масс-спектре вторичных ионов. Граница зерен, расположенная перпендикулярно исследуемой этим методом поверхности, будет выглядеть на изображении светлой линией, если для формирования этого изображения используется сигнал от атомов, обогащающих границу. Разрешение при исследовании границ достигает нескольких микрометров [136]. Метод позволяет анализировать

сегрегацию изотопов и таких элементов как водород и гелий, что невозможно сделать с помощью других методик.

Микроскопическим методом с широкими возможностями является просвечивающая электронная микроскопия в соединении с рентгеновским анализом [21]. Для исследования приготавливается тонкий образец (фольга) с границей, расположенной перпендикулярно плоскости образца, и фольга исследуется на просвет в электронном микроскопе. Сегрегация на границе определяется по интенсивности рентгеновского излучения от адсорби-

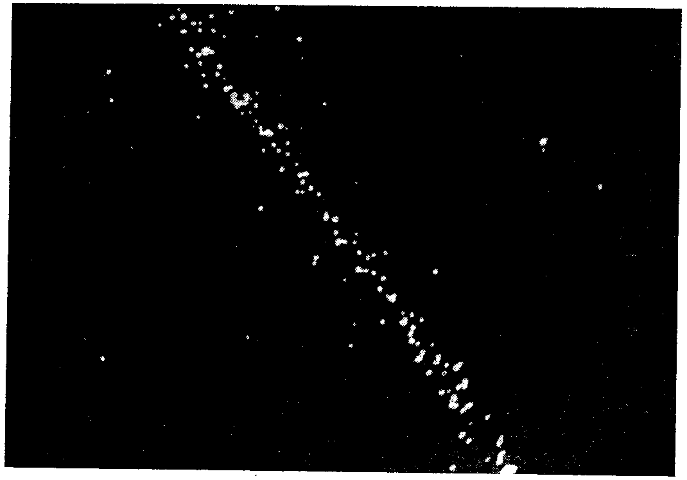


Рис. 14. Изображение в полевом эмиссионном микроскопе границы зерна в молибдене, обогащенной кислородом [137]. Микрофотография соответствует площади размером 20×20 нм на образце

рованного на границе элемента, которое возбуждается первичным пучком электронов и регистрируется полупроводниковым детектором. Метод позволяет изучать мелкие включения и неоднородности состава на границе с высоким разрешением. Недостатком метода является сложность анализа легких элементов ($Z < 10$) и необходимость изготовления очень тонких образцов.

Интересной микроскопической методикой является полевая ионная микроскопия [71, 92]. Метод позволяет наблюдать расположение атомов на тонком острие. Используя испарение в электрическом поле, можно удалять атомы с поверхности и анализировать их массу. В принципе, возможен анализ отдельных атомов на границе зерна или на границе раздела частица — матрица. Альтернативный вариант метода заключается в создании изображения атомами одной определенной массы. Таким образом может быть получено изображение границы с разрешением порядка

размера атомов, как показано на рис. 14, где приведено изображение обогащенной кислородом границы зерна в молибдене. Видно, что кислород не образует выделений, а равномерно распределен вдоль границы.

4. ТЕОРИЯ СЕГРЕГАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

4.1. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ

В этой части главы рассматривается теория образования сегрегаций двух видов — равновесных и неравновесных. Как отмечалось ранее, равновесные сегрегации образуются в том случае, если негомогенность твердого тела в определенных областях объема приводит к уменьшению свободной энергии тела. Такими областями могут быть свободная поверхность, межфазные границы и границы зерен, дислокации и дефекты упаковки. На рис. 15 приведена диаграмма изменения свободной энергии при образовании неоднородности состава на поверхности твердого тела и на границах зерен. При произвольной температуре состав любой из этих областей при достаточно больших временах существования системы будет соответствовать минимуму свободной энергии всей системы.

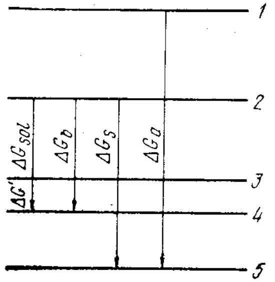


Рис. 15. Диаграмма изменения свободной энергии тела при образовании сегрегаций на поверхности раздела и на границах зерен:
1 — пар; *2* — твердый раствор; *3* — выделение; *4* — граница зерна; *5* — свободная поверхность

Неравновесные сегрегации определяются скоростью процессов и исчезают при неограниченно больших временах, если диффузия позволяет достичь полного равновесия. Неравновесные сегрегации могут быть созданы, например, быстрым охлаждением твердого тела с высоких температур, ростом выделений, влиянием механической нагрузки и т. д. Подробно образование неравновесных сегрегаций рассмотрено в разделе 4.6.

Рассмотрим более детально процессы образования равновесных сегрегаций. Изменение свободной энергии системы при образовании сегрегации определяется двумя членами — энтропийным и энтальпийным. При сегрегации элемента A в матрице элемента B в пределах разбавленного твердого раствора относительные концентрации $C_1(A)$ и $C_2(A)$ элемента A в областях 1 и 2 связаны соотношением Максвелла — Больцмана:

$$C_1(A)/C_2(A) = \exp(-\Delta G_{12}/RT), \qquad (10)$$

где ΔG_{12} — изменение свободной энергии системы при перераспределении элемента A из области 1 в область 2.

Уравнение (10) справедливо для разбавленных растворов, что неприемлемо для некоторых систем. Поэтому в этой части главы

мы также рассмотрим адсорбционные теории для систем, в которых растворы являются неразбавленными, с привлечением теорий газовой адсорбции на свободной поверхности твердого тела.

Во всех случаях будет анализироваться изменение свободной энергии системы при образовании сегрегаций и кинетика таких процессов.

4.2. ТЕОРИЯ ЛЭНГМЮРА—МАКЛИНА

В работе Маклина [85] впервые получены соотношения, определяющие сегрегацию на границах зерен. В этой модели P растворенных атомов распределены случайным образом по N местам в решетке и p растворенных атомов также случайно распределены среди n независимых границ зерен. Полная свободная энергия системы в этом случае

$$G = pe + PE - kT\,[\ln n!\,N! - \ln (n-p)!\,p!\,(N-P)!\,P!], \qquad (11)$$

где E и e — энергии растворенных атомов в решетке и на границе зерна; выражение в квадратных скобках определяет конфигурационную энтропию при расположении атомов в решетке и на границах зерен. Система находится в равновесии при минимальном значении свободной энергии, определяемой уравнением (11). Условие минимума определяется дифференцированием dG/dP при условии постоянства суммы $p + P$. Дифференцирование уравнения (11) дает выражение, аналогичное соотношению Лэнгмюра для адсорбции на свободной поверхности:

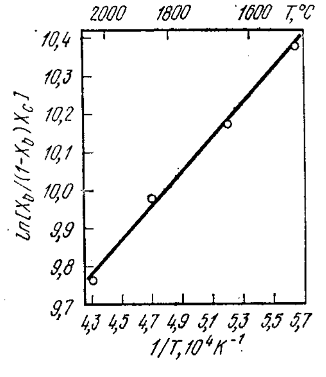


Рис. 16. Сегрегация кислорода на границе зерна в молибдене. Данные получены методом Оже-спектроскопии. Прямая линия соответствует расчету по теории Лэнгмюра—Маклина

$$X_b/(X_b^0 - X_b) = [X_c/(1 - X_c)]\exp(\Delta G/RT). \qquad (12)$$

Для записи уравнения (12) использованы обозначения, принятые в работе [61], где X_b^0 — часть мест в монослое атомов на границе зерна, занимаемая адсорбированными атомами при насыщении границы; X_b — фактическая концентрация на границе; X_c — объемная концентрация, выраженная в молярных долях; ΔG — изменение свободной энергии одного моля раствора при образовании сегрегации. В величине ΔG учтены энтропийные члены, связанные с колебательной энтропией, и энтропийный член, возникающий из-за ангармонизма колебаний, но конфигурационная энтропия определяется уравнением (11). Исследования сегрегаций на свободной поверхности и на границах зерен, проведенные для нескольких систем, согласуются с соотношением (12).

На рис. 16 приведены результаты изучения сегрегации кислорода на границе зерна в молибдене [75], экспериментальные данные в широком интервале температур соответствуют уравнению (12) теории Лэнгмюра — Маклина. Предполагая, что $X_b^0 = 1$, $X_c \ll 1$, можно преобразовать уравнение (12):

$$-\Delta G/RT = \ln [X_b/(1 - X_b)\, X_c]. \qquad (13)$$

Таким образом, зависимость $\ln [X_b/(1 - X_b)\, X_c]$ от обратной температуры ($1/T$) должна быть линейной, что и было установлено в эксперименте (рис. 16). Из уравнения (13) видно, что сегрегация элемента увеличивается с ростом его объемной концентрации и с уменьшением температуры. В рамках этой модели предполагается, что атомы элемента, накапливающегося на границе, не взаимодействуют между собой, и предельная концентрация их на границе равна одному монослою.

4.2.1. Определение свободной энергии сегрегации на границах зерен

Изменение свободной энергии ΔG_b было оценено Маклином [85] по величине энергии упругой деформации решетки E_{el} при образовании сегрегаций. Для растворенного атома радиуса r_1, размещаемого в объеме радиуса r_0, упругая энергия одного моля раствора по данным работы [143] может быть записана в виде

$$E_{el} = \frac{24\pi K G r_0 r_1 (r_1 - r_0)^2}{3Kr_1 + 4Gr_0}, \qquad (14)$$

где K — объемный модуль раствора; G — модуль сдвига матрицы; N — число Авогадро. Данные для сегрегации висмута и сурьмы в меди, рассчитанные Маклином по формуле (14), приведены в табл. 1. В последней колонке таблицы указаны экспериментальные значения изменения свободной энергии при образовании сегрегаций.

Таблица 1. Энергия упругой деформации решетки для растворов Sb и Bi в Cu [85]

Элемент	K, ГН/м²	r_1, нм	$\frac{r_1 - r_0}{r_1}$	E_{el}, кДж/моль	ΔGb, кДж/моль
Sb	41	0,1528	+0,194	37	65
Bi	31,4	0,157	+0,266	66	100

Видно, что величина упругой энергии, рассчитанная по уравнению (14), примерно в два раза меньше экспериментального значения ΔG_b. Попытка увеличения точности расчета ΔG_b сделана в работе [116] на основе теории газовой адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) [15]. По аналогии с этой моделью, для адсорбции на границе зерна в твердом теле записано соотношение

$$X_b/(X_b^0 - X_b) = (X_c/X_c^0) \exp (\Delta G'/RT), \qquad (15)$$

где X_c^0 — максимальная растворимость в твердом состоянии. Для разбавленных растворов вышеприведенная модель на основе теории БЭТ [1] и модель Лэнгмюра — Маклина совпадает и с учетом, что в этом случае $X_c^0 = \exp (\Delta G_{раств}/RT)$, определяется выражением

$$\Delta G_b = \Delta G' + \Delta G_{раств}. \qquad (16)$$

Достоинством модели на основе теории БЭТ является возможность определения коэффициента обогащения β_b, который для разбавленных растворов равен отношению X_b/X_c. Так как X_b^0 обычно принимают равным единице, то коэффициент обогащения

$$\beta_b = k/X_c^0; \qquad k = \exp (-\Delta G'/RT). \qquad (17)$$

Полезность соотношения (17) впервые была отмечена в работе [116], где приведен первый вариант графика рис. 17. На этом же рисунке отмечены опубликованные к настоящему времени данные о величине коэффициента обогащения границы β_b (полученные измерением энергии границы и с помощью современных спектроскопических методов анализа поверхности) и растворимость сегреганта при определенной температуре. Таким образом, на основе соотношения (17) может быть определено обогащение границы в системах, для которых прямые эксперименты невозможны, с помощью данных о растворимости, приведенных на фазовых диаграммах [39, 124]. Очевидно, что для разбавленных растворов соотношение (17) точно описывает экспериментальные данные рис. 17. Кроме того, так как $\Delta G_{раств}$ изменяется от 0 до —80 кДж/моль, $\Delta G' = -10 \pm 6$ кДж/моль, то

$$\Delta G_b = \Delta G_{раств} - (10 \pm 6). \qquad (18)$$

Уравнение (15) справедливо для объемных концентраций, не превышающих предельную растворимость, т. е. $X_c < X_c^0$. При большем содержании элемента в сплаве появляется вторая фаза, концентрация элемента в растворе равна предельной и уравнение (15) можно записать в виде

$$X_b/(X_b^0 - X_b) = \exp (\Delta G'/RT). \qquad (19)$$

Экспериментальные данные по измерению сегрегации серы в железе [116] соответствуют переходу от соотношения (15) к соотношению (19) при уменьшении предела растворимости (рис. 18). Для системы S — Fe выражение (15) выполнялось при высоких температурах, когда предельная растворимость высокая, при низких температурах экспериментальные данные соответствуют выражению (19).

[1] Теория БЭТ названа по первым буквам фамилий авторов — Брунауэра, Эммета и Теллара. *Прим ред.*

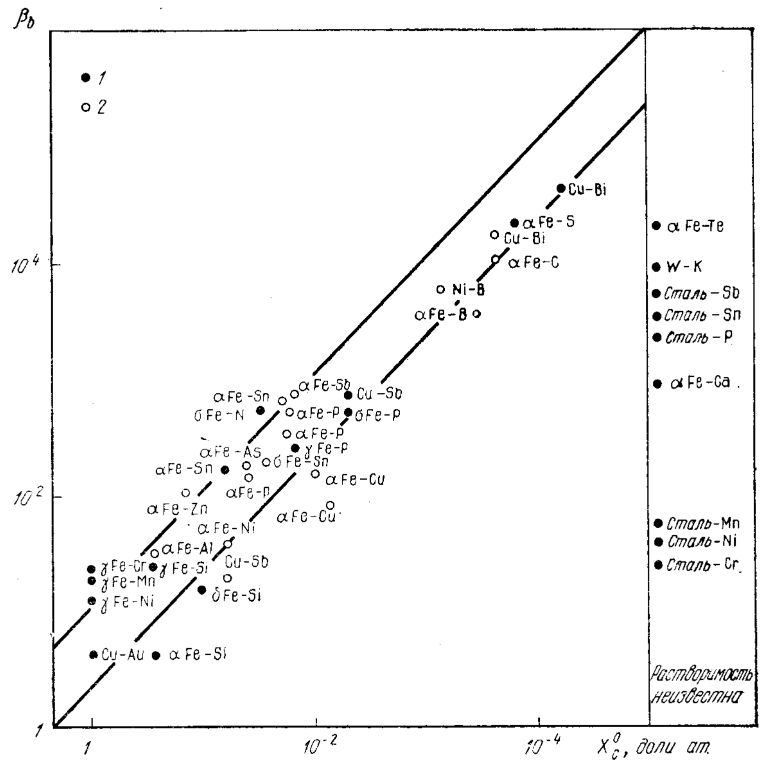


Рис. 17. Корреляционная зависимость коэффициента обогащения границы β_b от растворимости в твердом состоянии X_c^0:

1 — результаты работы [116]; *2* — более поздние измерения

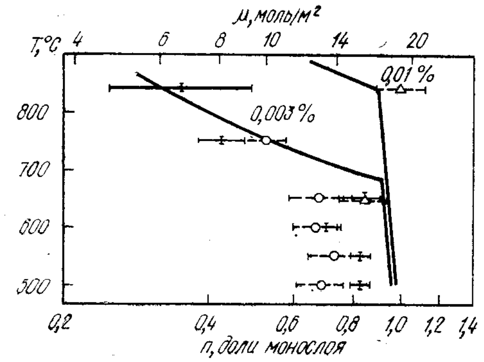


Рис. 18. Сегрегация серы на границе зерна в железе в молях на 1 м² (μ) и долях монослоя (*n*) в зависимости от содержания серы (0,01 и 0,003 %) в объеме

4.2.2. Определение свободной энергии сегрегации на внешней поверхности

Модели, используемые для расчета изменения свободной энергии при сегрегации на свободной поверхности, носят менее общий характер по сравнению с моделями адсорбции на границах зерен.

Теория сегрегации на свободной поверхности основывается на предположениях Вильямса и Нэсона, сформулированных ими в работе [141], согласно которой, атомы элемента *A* замещают послойно атомы матрицы *B* на поверхности. Сегрегация в этом случае описывается уравнением Лэнгмюра — Маклина (15) для концентрации элемента *A* на поверхности, что позволяет рассчитать изменение свободной энергии при этом процессе. Сегрегация на поверхности рассматривается в рамках квазихимического подхода, схема процесса приведена на рис. 19, энергии связи пар атомов *AA*, *AB*, *BB* обозначены как ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB}. Изменение свободной энергии принимается равным энергии, необходимой для удаления атома *A* из решетки и замещения им атома *B* на свободной поверхности. Энергия, требуемая для удаления атома *A* из решетки, определяется выражением

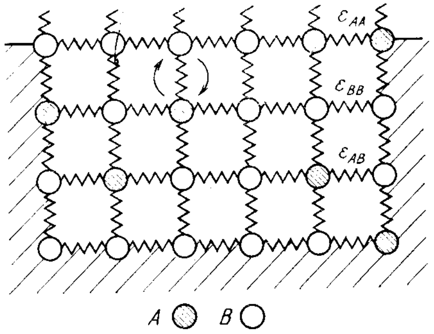


Рис. 19. Схема сегрегации элемента *A* в матрице *B* согласно квазихимическому подходу

$$-(Z_1 + 2Z_v)[X_c\varepsilon_{AA} + (1 - X_c)\varepsilon_{AB}], \tag{20}$$

где Z_1 — координационное число атома *A* в слое; Z_v — координационное число атома *A* по отношению к соседним слоям.

Энергия размещения атома *A* на поверхности определяется выражением

$$Z_1[X_s\varepsilon_{AA} + (1 - X_s)\varepsilon_{AB}] + Z_v[X_c\varepsilon_{AA} + (1 - X_c)\varepsilon_{AB}]. \tag{21}$$

Аналогичным образом определяется энергия, необходимая для перемещения атома *B* в обратном направлении. Используя приближение регулярного раствора, согласно которому

$$\varepsilon_{AB} = 1/2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) + \omega, \tag{22}$$

можно определить изменение свободной энергии в расчете на один атом при образовании сегрегации на поверхности:

$$\Delta G_s/N = {}^1/_2 Z_v(\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}) + 2\omega[Z_1(X_c - X_s) + Z_v(X_c - {}^1/_2)]. \tag{23}$$

В модели Вильямса и Нэсена адсорбция происходит путем образования новых слоев на поверхности, и при ненулевой величине параметра ω состав второго и более далеких от первоначаль-

ной поверхности слоев отличается от состава объема. Если параметр ω отрицательный, то кроме адсорбированных слоев на поверхности образуются осцилляции состава, распространяющихся от поверхности вглубь объема. Однако для упрощения анализа и из-за сложности наблюдения таких осцилляций на практике предполагается, что все изменения состава происходят в самом верхнем слое.

Численные значения изменения свободной энергии по уравнению (23) определяют несколькими способами. Согласно работе [143], величина энергий связи ε_{AA} и ε_{BB} может быть оценена из молярной поверхностной энергии компонента. При температуре абсолютного нуля поверхностные энергии определяются выражениями

$$\gamma_A = -{}^1/_2 Z_v \varepsilon_{AA} N; \qquad \gamma_B = -{}^1/_2 Z_v \varepsilon_{BB} N \tag{24}$$

Параметр регулярного раствора ω в уравнении (22) может быть вычислен из табличных значений энтальпии смешения H^M [64]:

$$\Omega = N\omega = H^M / Z X_c (1 - X_c), \tag{25}$$

где Z — общее координационное число.

Вильямс и Нэсон [141] оценили энергию взаимодействия ε_{AA} и ε_{BB} через молярную энтальпию сублимации, H^{sub}

$$H_A^{sub} = -0{,}5 Z \varepsilon_{AA} N; \qquad H_B^{sub} = -0{,}5 Z \varepsilon_{BB} N. \tag{26}$$

Из уравнений (23) и (24) видно, что если не учитывать параметр регулярного раствора ω, поверхность будет обогащаться элементом с более низкой энергией поверхности. Кроме того, из выражений (23) и (26) следует, что поверхность обогащается элементом с меньшей энтальпией сублимации.

Обсуждаемая модель применима для описания сегрегации в жидких металлических бинарных системах [55]. Для твердых тел необходимо учитывать энергию деформаций, определяемую выражением (14), особенно при растворении атомов большого размера в матрице атомов меньшего размера. Если размер растворяющегося на поверхности атома меньше размера атомов матрицы, энергия деформации уменьшается [132].

В работе [110] квазихимическая модель расширена включением в рассмотрение энергии деформации. Величина энергии деформации, как показано в разд. 3.2.1, приблизительно равна $2{,}6 \cdot 10^{35} r_0 (r_1 - r_0)^2$. Используя регрессионный анализ в обработке экспериментальных данных для изменения свободной энергии в бинарной системе, получили следующее выражение:

$$-\Delta G_s = \gamma_B^s - \gamma_A^s + 1{,}8\Omega + M \cdot 2{,}66 \cdot 10^{35} r_0 (r_1 - r_0)^2, \tag{27}$$

где $M = 1$ для $r > r_0$ и $M = 0$ для $r_1 < r_0$.

Радиусы атомов r_1 и r_0 определяются из соотношения $\rho N (2r)^3 = A$, где ρ — объемная плотность; A — атомная масса элемента.

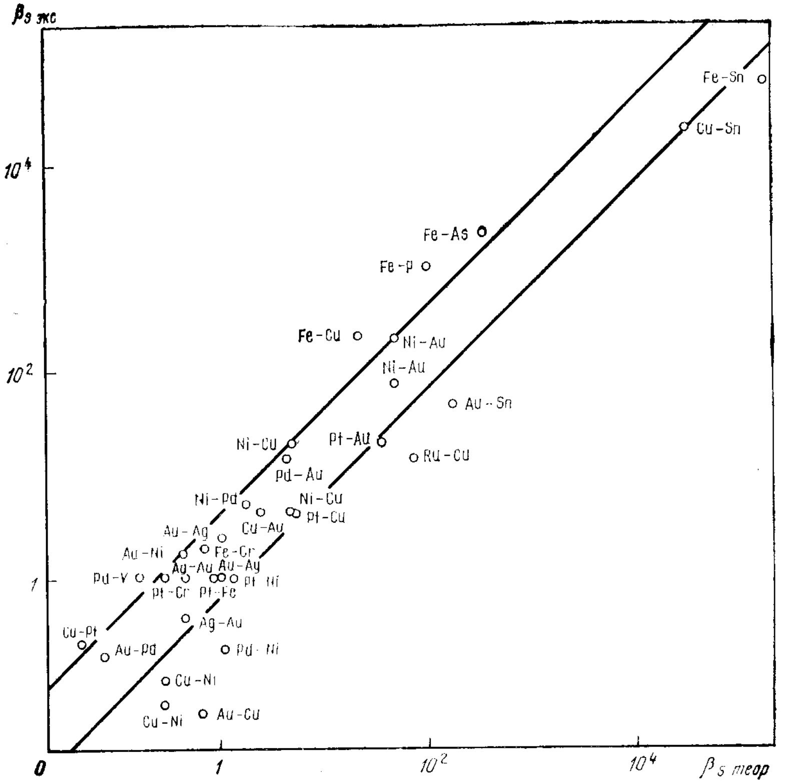


Рис. 20. Корреляция экспериментального и теоретического коэффициентов обогащения β_s

На рис. 20 показана корреляция экспериментальных данных по измерению обогащения поверхности и рассчитанных по уравнению (27), с использованием соотношения для теоретического коэффициента обогащения в виде $\beta_s = X_s / X_c = \exp(-\Delta G / RT)$. Таким образом, изменение свободной энергии при адсорбции

$$\Delta G_s = [\text{Выражение (23), учитывающее энергию связи}] + \\ + [\text{Соотношение (14), учитывающее деформацию}] - \\ - T \times (\text{энтропийный член}). \tag{28}$$

Величина энтропийного члена в уравнении (28) обсуждается в разд. 4.2.3.

4.2.3. Сегрегация при взаимодействии адсорбированных атомов

В предыдущих разделах основное внимание уделялось разбавленным растворам, в которых атомы растворенного элемента не взаимодействуют между собой. Для исследования процессов

адсорбции при больших концентрациях элемента на поверхности преобразуем уравнение (23) следующим образом:

$$\Delta G_s = \Delta G_s^0 - 2Z_1 N \omega X_s, \qquad (29)$$

где $\Delta G_s^0 = NZ_v (\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AB})$ — и не зависит от уровня обогащения поверхности. Соотношение (29) основывается на модели замещения на поверхности атомов матрицы B атомами элемента A (см. рис. 19), модель описывает сегрегацию на свободной поверхности и на границах зерен.

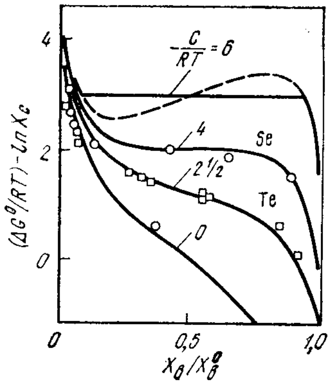


Рис. 21. Экспериментальные кривые сегрегации Se и Te в железе по данным Оже-спектроскопии. Изменение величины параметра $-C/RT = 0$, 2, 5, 4, 6 соответствует переходу от изотермы Лэнгмюра—Маклина ($-C/RT = 0$) к изотерме дискретного роста ($-C/RT = 6$)

Наряду с этой моделью Фаулером для свободных поверхностей развита теория, учитывающая только взаимодействие адсорбированных атомов A на поверхности. В этом случае

$$\Delta G_s = \Delta G_s^0 + Z_1 N \varepsilon_{AA} X_s. \qquad (30)$$

Соотношение (30) совпадает с (29), если верхний слой атомов B заменен вакансиями. Если сегрегация атомов A на поверхности увеличивает вероятность появления на поверхности новых атомов элемента A, то, используя уравнения (29) и (30), легко показать, что изменение свободной энергии системы при дальнейшем обогащении поверхности увеличивается. При увеличении абсолютного значения энергии взаимодействия ε_{AA} (оно становится более отрицательным) сегрегация прогрессивно растет при уменьшении температуры до тех пор, пока рост сегрегации не становится дискретным при температуре, определяемой уравнением

$$C = -4RT, \qquad (31)$$

где C — коэффициент при X_s в уравнениях (29) и (30). Экспериментальные результаты, подтверждающие эти выводы, приведены на рис. 21 для сегрегации селена и теллура в чистом железе. Как видно из рисунка, минимальная сегрегация наблюдается при низкой объемной концентрации элемента X_c и высоких температурах T.

4.2.4. Анизотропия сегрегации

В предшествующих разделах предполагалось, что все места на поверхности эквивалентны, т. е. поверхность изотропна. В общем случае это не выполняется ни для сегрегации на свободной поверхности, ни для обогащения границы зерна.

Рассмотрим наиболее простой случай сегрегации на свободной поверхности. Движущая сила процесса — понижение общей энергии системы. Если энергия поверхности низкая, что соответствует плоскостям с малыми индексами (100), (110), (111), то и сегрегация на поверхностях с малыми индексами будет меньше, чем на поверхностях с большими индексами. Измерения сегрегации золота в никеле, приведенные в практически единственной работе [66], согласуются с этим предположением. Однако необходимы дальнейшие экспериментальные исследования влияния анизотропии

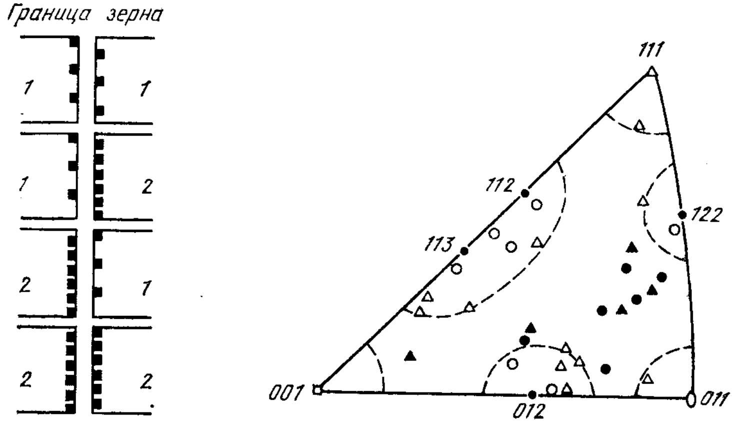


Рис. 22. Анизотропия сегрегации фосфора в сплаве Fe — 1 % P: *а* — сегрегация атомов фосфора (темные квадраты) на поверхностях с разными индексами; *1* — низкие индексы; *2* — высокие; *б* — зависимость уровня сегрегации от относительной ориентации каждого зерна на границе. Концентрация фосфора указана в процентах монослоя атомов, занятого фосфором: <40 % (*1*), 40—50 % (*2*), 50—60 % (*3*), >60 % (*4*)

сегрегации на поверхности на анизотропию поверхностной энергии из-за важности этого вопроса для технологии стали.

Для границ зерен ситуация еще более усложняется из-за необходимости учета ориентации обоих кристаллов относительно плоскости границы. Исследования сегрегации фосфора на границах зерен в железе, приведенные Сузуки [127], показали, что концентрация фосфора на поверхности излома по границам зерен связана с миллеровыми индексами плоскостей на поверхности излома (рис. 22, *а*). Зависимость сегрегации на границе зерна от относительной ориентации каждого зерна в границе показана на рис. 22, *б*. Как и ожидалось, сегрегация на границах с низкими индексами плоскостей меньше, и степень упорядочения таких границ зерен выше. В общем случае, чем больше величина сегрегации на границах зерен, тем сильнее влияние сегрегаций на технологические свойства материала. Следовательно, исследова-

ния границ зерен с высокими индексами наиболее интересны с точки зрения практики. Исследования в этом направлении проводятся в лаборатории профессора Глейтера [42, 77, 105, 126]. В работе [12] показано, что изменение структуры границы зерна дает отклонение уровня сегрегации на ней на ±30 % от среднего значения.

4.2.5. Температурная зависимость свободной энергии сегрегации

Температурная зависимость уровня сегрегации определяется экспоненциальным членом уравнения (15). При повышении температуры сегрегация уменьшается. Свободная энергия образования сегрегации зависит от температуры:

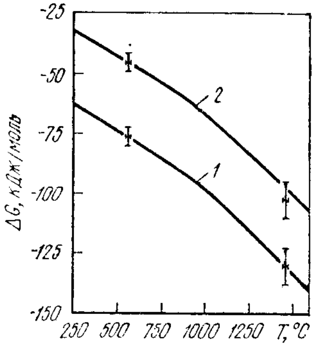


Рис. 23. Расчетная температурная зависимость изменения свободной энергии сплава ΔG при сегрегации олова на свободной поверхности (*1*) и на границах зерен (*2*) в железе. Указаны экспериментальные значения ΔG при 550 и 1420 °С [118]

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S, \qquad (32)$$

где ΔS — изменение энтропии при образовании сегрегации на границе зерна или на свободной поверхности. Согласно работе [118], ΔS можно представить в виде суммы трех членов: ΔS_v, ΔS_a и ΔS_m. Величина ΔS_v связана с изменением колебательных свойств системы при образовании сегрегации, ΔS_a — определяется ангармонизмом потенциала в точке, соответствующей местоположению сегрегирующего атома, ΔS_m — учитывает неразличимость мест сегрегации. Вибрационный член в рамках модели Эйнштейна записывается в виде

$$S_v = 3R\,[1 + \ln(kT/h\nu)], \qquad (33)$$

где $kT \gg h\nu$; ν — частота Эйнштейна. Параметр $h\nu$ может быть записан в виде $k\theta_E$ или $0{,}775k\theta_D$, где θ_E и θ_D — температуры Эйнштейна и Дебая [72]. Вибрационная энтропия в этих обозначениях

$$\Delta S_v = 3R\ln(\theta_D/\theta_D^*), \qquad (34)$$

где θ_D и θ_D^* — температура Дебая для растворенного атома в матрице и в неупорядоченном состоянии на границе зерна или свободной поверхности. Амплитуда колебаний атомов на поверхности больше, чем в объеме; отношение θ_D/θ_D^*, рассчитанное для сегрегации олова на поверхности железа, равно $^2/_3$. В этом случае величина ΔS_v равна $\sim 3{,}5R$ для свободной поверхности и $\sim 3{,}3R$ для границ зерен.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны: изменение энтропии ΔS_a, связанное с ангармонизмом атомного потенциала

на краях решетки, т. е. на свободной поверхности и в границе зерна [26], и член ΔS_m, учитывающий множественность мест адсорбции для атома. Как показали расчеты, оба члена, ΔS_a и ΔS_m, много меньше вибрационной энтропии и поэтому в дальнейшем учитываться не будут. Корреляция температурной зависимости изменения свободной энергии, рассчитанной согласно выражениям (32) и (34), с экспериментальными данными для сегрегации олова в железе представлена на рис. 23. Видно, что при умеренных температурах сегрегация олова на свободной поверхности много больше, чем на границах зерен.

4.3. СЕГРЕГАЦИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ—КОНКУРЕНЦИЯ МЕСТ

Если в тройной системе два сегрегирующих элемента могут занять одни и те же места на свободной поверхности или на границе зерна, то имеет место конкуренция двух процессов сегрегации. Сегрегация каждого элемента описывается соответствующей теорией адсорбции с учетом того, что часть мест на поверхности или границе зерна уже занята вторым элементом. В предельном случае насыщения поверхности или границы суммарное количество сегрегированных элементов постоянно в монослое. Этот эффект наблюдается при сегрегации на поверхности железа олова, сурьмы и кислорода в конкуренции с серой. Первые быстрее достигают концентрации на поверхности, соответствующей равновесию, но по истечении некоторого времени сера, которая присутствует в растворе в количестве нескольких долей на миллион, замещает большую часть атомов олова, сурьмы и кислорода на поверхности. Конкуренция мест сегрегации в общем случае не должна существовать при сегрегации на границах зерен, так как уменьшение энергии связи может происходить непрерывно до тех пор, пока не образуются два монослоя, состоящие из двух видов сегрегированных атомов. Однако в экспериментах по сегрегации азота и серы на границах зерен в железе [128] наблюдалась конкуренция процессов адсорбции, хотя, как отмечалось в работе [68], при некоторых условиях эксперимента, эффекта конкуренции нет. Чрезвычайно важным для технологии стали (см. 6.3) является замещение фосфора на границах зерен углеродом [25].

4.4. СЕГРЕГАЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В 1975 г. Гуттман расширил теорию Фаулера для описания взаимодействия двух сегрегирующих элементов в многокомпонентной системе. Согласно этому подходу, сегрегация в многокомпонентной системе описывается соотношением, аналогичным уравнению Лэнгмюра — Маклина:

$$\frac{X_{bi}}{X_{bi}^0} = \frac{X_{ci}\exp(\Delta G_i/RT)}{1 + \sum_{j=1}^{2} X_{cj}\,[\exp(-\Delta G_j/RT) - 1]}, \qquad (35)$$

где X_{b1} и X_{b2} — молярные доли монослоев примеси и легирующего элемента, входящего в состав сплава; X_{c1} и X_{c2} — соответственно их объемные концентрации. Изменение свободной энергии примеси и элемента сплава определяется выражениями, аналогичными (29) и (30), при этом изменение свободной энергии одного из сегрегирующих веществ, например примеси, зависит от сегрегации другого, например легирующего элемента:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + \alpha'_{12} X_{b2}; \qquad \Delta G_2 = \Delta G_2^0 + \alpha'_{12} X_{b1}, \qquad (36)$$

где ΔG_1^0 и ΔG_2^0 — изменения свободной энергии при сегрегации в матрице примеси и легирующего элемента без учета их взаимного влияния друг на друга. Коэффициент взаимодействия α'_{12} учитывает изменение энергии связи соседних атомов одного типа при образовании связей с атомами другого типа, например связей примесь — легирующий элемент. Величина коэффициента α'_{12} может быть определена из зависимости растворимости примеси от содержания легирующего элемента в сплаве. На рис. 24 показано влияние состава сплава на растворимость фосфора в α-Fe при 1000 °С. На основании этих данных может быть вычислен коэффициент взаимодействия α'_{12}. Для Ni, Mn, Cr, V, W, Mo, Ti, Zr его величина соответственно равна —30, —67, —105, —146, —176, —223 и —258 кДж/моль [36]. Чем сильнее легирующий элемент уменьшает растворимость фосфора, тем выше взаимодействие между этим элементом и фосфором и, следовательно, сильнее влияние содержания легирующего элемента в сплаве на сегрегацию фосфора.

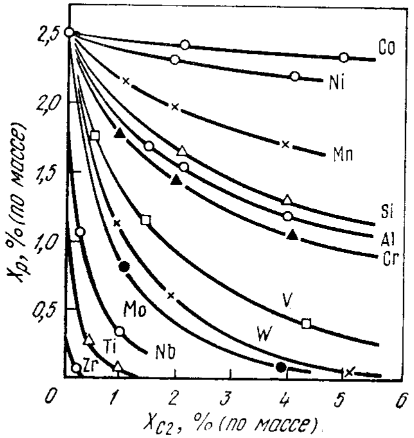


Рис. 24. Влияние концентрации легирующих элементов X_{c2} на растворимость фосфора X_P в α-Fe при 1000 С° [70]

При увеличении абсолютной величины коэффициента α'_{12} кривые зависимости изменения свободной энергии при сегрегации от концентрации адсорбированного элемента приобретают S-образную форму, аналогичную форме кривых на рис. 21 при $-C/RT = 6$, и при больших (по абсолютной величине) значениях коэффициента взаимодействия наблюдается резкое увеличение уровня сегрегации. Эффект взаимодействия примеси и легирующего элемента проявляется в экспериментальных результатах, приведенных на рис. 17. Добавки легирующего элемента, имеющего отрицательное значение коэффициента взаимодействия α'_{12}, понижают растворимость примеси. Одновременно, в соответствии с уравнениями (35) и (36), уровень сегрегации растет. Следовательно, добавки легирущего элемента сдвигают на рис. 17 точку, соответствующую первоначальной бинарной системе, по диагонали вверх с сохранением общей корреляции [38].

Модель, учитывающая взаимодействие легирующего элемента и примеси, позволила объяснить ряд результатов по исследованию хрупкого разрушения многокомпонентных сплавов. Взаимное влияние сегрегирующих элементов друг на друга, описываемое уравнениями (36), подтверждено тщательными экспериментами по исследованию сегрегаций на границах зерен в стали [28].

Большая величина коэффициента взаимодействия α'_{12} должна приводить к значительному обогащению границ, но на практике наблюдается обратная ситуация — несмотря на большой коэффициент обогащения концентрация элементов на границе низкая. Это объясняется малой растворимостью и, следовательно, малым числом атомов, имеющих возможность сегрегировать на поверхности или границе зерна. Скорость сегрегации в этом случае низкая, и значительное обогащение границы раздела не успевает образоваться за время, используемое в практике термообработки.

Примером использования в технологии взаимного влияния элементов на их сегрегацию на границах раздела является добавление марганца в сталь для уменьшения склонности к хрупкому разрушению из-за скопления серы на границах зерен. Изучение кинетики процессов сегрегации чрезвычайно важно для технологии металлов и сплавов, этот вопрос подробно обсуждается в следующем разделе.

Модель Гуттмана модифицирована в работе [109] для исключения взаимодействия между элементами в тех случаях, когда это не наблюдается на практике. Тогда в уравнении (35) нет суммирования по j в знаменателе. Как показано в разд. 6.3, модификация модели Гуттмана позволяет упростить вычисления и обеспечивает лучшее соответствие с экспериментальными данными по сравнению с исходным уравнением (35). Несколько более сложных модификаций модели Гуттмана предложены в работах [37, 38].

4.5. КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ

Большинство моделей, рассматривающих кинетику процессов сегрегации, развивают подход, предложенный Маклином [85]. Атомы адсорбируются на границу зерна из двух полуограниченных кристаллов однородного состава или сегрегируют на поверхность из одного полуограниченного кристалла. Диффузия в кристаллах описывается законами Фика и отношение концентрации растворенных атомов на границе зерна к концентрации в соседнем слое объема определяется коэффициентом обогащения β. Величина β предполагается постоянной для данного сплава и не

зависит от концентрации адсорбирующегося элемента. Кинетика сегрегации в этом случае описывается уравнением

$$\frac{X_b(t) - X_b(0)}{X_b(\infty) - X_b(0)} = 1 - \left[\exp\left(\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right)\right]^{1/2}. \qquad (37)$$

Здесь параметр $F = 4$ для границ зерен, $F = 1$ для свободной поверхности; $X_b(t)$ — концентрация элемента на границе в момент времени t; D — объемный коэффициент диффузии; параметр $f = a^3 b^{-2}$, где a и b — размеры атомов растворенного элемента и матрицы. При малых значениях времени t уравнение (37) преобразуется к виду

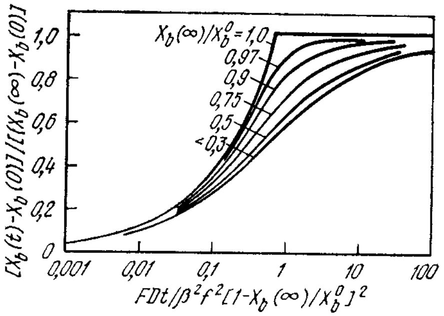


Рис. 25. Кинетика сегрегации в бинарной системе в зависимости от насыщения в равновесном состоянии [104]

$$\frac{X_b(t) - X_b(0)}{X_b(\infty) - X_b(0)} = \frac{2}{\beta} \frac{b^2}{a^3} \left[\frac{FDt}{\pi}\right]^{1/2}. \qquad (38)$$

Уравнения (37) и (38) соответствуют предельным случаям. На практике коэффициент β постоянен только для разбавленных растворов при низких уровнях сегрегации. С накоплением элемента на границе раздела коэффициент обогащения β обычно уменьшается из-за насыщения границы. Если в начале процесса величина β достаточно высока и быстро падает со временем, то уравнение (38) справедливо до величин t, соответствующих насыщению границы раздела [81]. Детальный анализ процессов насыщения в рамках теории адсорбции Лэнгмюра — Маклина проведен в работе [104]. Результаты расчета представлены на рис. 25, где показано изменение временной зависимости сегрегации от уравнения (37) к уравнению (38) при увеличении равновесного значения сегрегации $X_b(\infty)$ до предельной X_b^0, соответствующей насыщению. Расчет кинетики сегрегации для конкретных систем и ее связь с отпускной хрупкостью приведены в разд. 6.3.

Более сложная проблема определения кинетической зависимости сегрегации в тройных системах до некоторой степени решена в работе [134], где для общего описания процесса использован подход Маклина, а концентрация на границах зерен определяется в соответствии с моделью Гуттмана. Для тройных систем установлено, что если примесь образует разбавленный раствор, а легирующий элемент — неразбавленный, то сегрегация на границах описывается уравнением (38), если уровень концентрации сегрегированного вещества на границе близок к насыщению, и уравнением (37), если концентрация на границе много меньше предельной. Для некоторых критических случаев, когда примесь

и легирующий элемент имеют близкие значения параметра $D\beta^{-2}$, кривые сегрегации имеют промежуточный вид с образованием «плато» на кривой. Десегрегация веществ с границы раздела проходит примерно с той же скоростью, что и сегрегация. Для описания процессов десегрегации могут быть использованы уравнения (37) и (38) с изменением положения в них величин $X_b(0)$ и $X_b(\infty)$.

4.6. НЕРАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

Сегрегация, обсуждавшаяся в предыдущих разделах, является равновесной, т. е. для достаточно больших значений времени концентрация сегрегированного элемента на поверхности раздела достигает некоторого равновесного значения и в дальнейшем не изменяется. Скорость достижения равновесного значения определяется скоростью диффузионных процессов в системе.

Неравновесная сегрегация, напротив, может существовать в системе в течение некоторого времени, а при достаточно больших значениях времени исчезать.

Неравновесная сегрегация происходит в том случае, если изменение внешних условий приводит к вариации химического потенциала в объеме материала. Вследствие этого происходит диффузионное перераспределение элементов, скопление их в определенных областях, например на границах зерен, приводящее к выравниванию химического потенциала. По истечении некоторого времени, с приближением всей системы к равновесному состоянию, вариации химического потенциала уменьшаются, и сегрегации рассасываются. Образование неравновесных сегрегаций происходит в результате действия нескольких механизмов (см. например, гл. 20). Важным отличием неравновесной сегрегации от равновесной является бóльшая ширина обогащенной зоны. В случае неравновесных сегрегаций ширина обогащенной зоны изменяется от нескольких нанометров до микрона, что намного превышает собственную ширину границ раздела. Следует отметить, что при образовании обогащенной зоны устанавливается частичное равновесие между концентрацией элемента в зоне и на поверхности раздела. Таким образом, обогащенная зона образуется в результате действия как неравновесных, так и равновесных процессов. В последующих разделах будут обсуждаться только неравновесные процессы, однако всегда при этом следует иметь в виду, что они могут сопровождаться и равновесными.

4.6.1. Обогащение раствора вблизи растущих выделений

Наиболее распространенной формой неравновесных сегрегаций является обогащение твердого раствора вблизи растущих выделений, например вблизи частиц карбидов в стали. Из-за малой растворимости в карбидах такие элементы как олово или сурьма выделяются из решетки карбида и скапливаются в матрице вблизи

границы раздела частица — матрица. Увеличение концентрации в области вблизи границы раздела создает диффузионные потоки от границы вглубь матрицы. Таким образом, если карбиды растут с постоянной скоростью, обогащение раствора будет увеличиваться асимптотически до некоторого постоянного уровня. Однако, как правило, скорость роста карбидов быстро уменьшается и, таким образом, обогащение раствора вблизи карбида стремится к нулю. На практике флуктуации состава вблизи карбидов могут быть «заморожены», если карбиды выделяются при быстром охлаждении. Точный расчет флуктуации состава в этом случае затруднен из-за зависимости процесса от скорости охлаждения, скорости роста карбидов и перераспределения элементов между карбидом и матрицей. Для больших, быстро растущих карбидов может достигаться обогащение раствора в 100 и более раз, хотя на практике наблюдаются меньшие флуктуации состава.

4.6.2. Сегрегации, вызываемые закалкой

Другой тип сегрегации, протекающий на поверхностях раздела, анализировался Вильямсом [142] на основе модели, предложенной Аустом и Вестбруком [2]. В рамках этой модели охлаждение материала уменьшает равновесную концентрацию вакансий и, следовательно, создает вакансионные потоки к поверхностям раздела, являющимся хорошими стоками вакансий. Как показано в разд. 3.2.1, растворенные атомы деформируют решетку матрицы, а образование пар растворенный атом — вакансия уменьшает энергию деформации. Следовательно, поток вакансий будет создавать поток растворенных атомов. Для сегрегации бора при охлаждении хромоникелевой стали (17 % Cr и 11 % Ni) в температурном интервале 900—1360 °C концентрация вакансий v может быть записана в виде [142]

$$v = K_v \exp(-E_f/kT), \quad (39)$$

где параметр $K_v = 4$; E_f — энергия образования вакансий, равная 1,4 эВ (1 эВ на атом равен 96,5 кДж/моль). Концентрация комплексов атом бора — вакансия (v_B) подчиняется аналогичному уравнению и зависит от концентрации вакансий и объемной концентрации бора:

$$v_B = BvK_c \exp(E_B/kT), \quad (40)$$

где $K_c = 12$; E_B — энергия связи атом — вакансия, приблизительно равная 0,5 эВ. В хромоникелевой стали интенсивное образование комплексов происходит при температуре 1360 °C; при 900 °C их количество незначительно. Коэффициент диффузии пар вакансия — атом выше при всех температурах, чем коэффициенты диффузии для атомов бора и вакансий в отдельности. При больших скоростях охлаждения (~50 К/с) методом авторадиографии установлено обогащение границ зерен бором (рис. 26). Термообра-

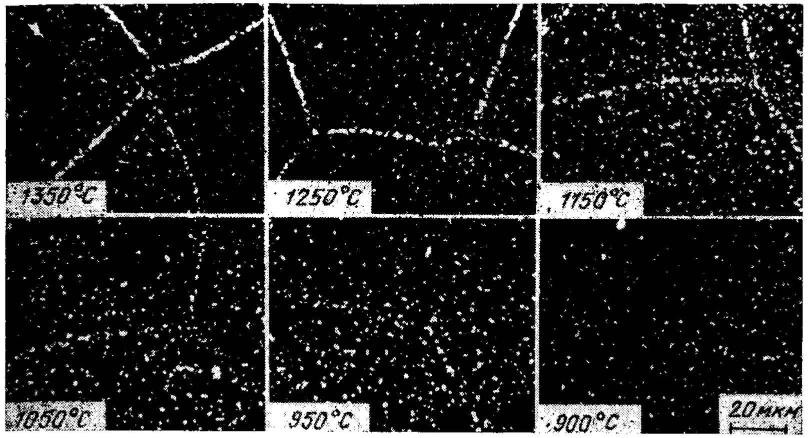


Рис. 26. Неравновесное обогащение бором границ зерен в нержавеющей аустенитной хромоникелевой стали в зависимости от температуры отжига перед закалкой; авторадиография [142]

ботку стали проводили по следующему режиму: отжиг при 1350 °C, 0,5 ч, охлаждение с печью до температуры закалки (900 °C), выдержка 0,5 ч, быстрое охлаждение (50 К/с) до комнатной температуры. Объемная концентрация бора составляла $90 \cdot 10^{-4}$ %.

Детальные расчеты сегрегации хрома в стали, приведенные в работе [21], показали, что образование узкой, обогащенной хромом, зоны на границах зерен происходит при скоростях охлаждения >2000 К/с. Обогащенные зоны образуются при закалке от температур 1300—1400 К. Эксперимент и теория дают в зоне вблизи границы зерна шириной 5 нм обогащение хромом на 2 % по сравнению с его объемным содержанием.

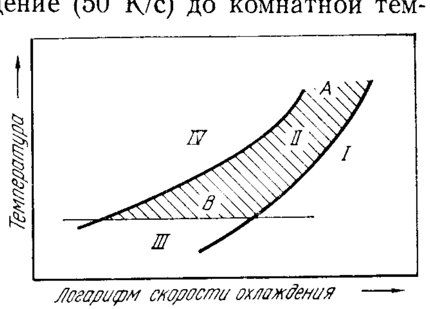


Рис. 27. Диаграмма условий образования закалочных сегрегаций:
I — слишком большие скорости охлаждения, время диффузии пар мало; *II* — соотношение температуры закалки и скорости охлаждения способствует образованию сегрегаций (*A* — большое обогащение, *B* — малое); *III* — концентрация вакансий недостаточна; *IV* — скорость охлаждения низкая, концентрация раствора выравнивается

Условия образования закалочных сегрегаций в виде соотношения между температурой закалки и скоростью охлаждения представлены на рис. 27. При скоростях охлаждения, соответствующих области *I* пары атом — вакансия не успевают продиффундировать на расстояния, требуемые для образования

сегрегации. В области *II* — время и температура позволяют парам продиффундировать на достаточные расстояния, образуются сегрегации. При закалке от температур в области *III* — концентрация вакансий недостаточна для создания значительного диффузионного потока к границам зерен — сегрегации не образуются. Обзор экспериментальных данных по изучению закалочных сегрегаций дан в работах [3, 40], где приведены результаты экспериментов со скоростями охлаждения от 0,05 до 50 К для Mg в Al, Al и Cd в Zn, Pb в S, In, Sn, Ag, Au в Pb.

4.6.3. Сегрегации при механической нагрузке

Потоки вакансий, создаваемые механическими напряжениями, приводят к образованию неравновесных сегрегаций. При нагружении материала поток вакансий направлен таким образом, чтобы уменьшить деформацию из-за воздействия напряжений. Образование пар атом — вакансия приводит к сегрегации атомов на границах зерен, параллельных направлению действия напряжений. Источниками адсорбирующихся атомов при образовании сегрегаций под напряжением являются другие границы зерен, а не решетка, так как энергия активации для диффузии по границам зерен меньше, чем для объемной диффузии, и поэтому массоперенос по границам при низких температурах идет быстрее. В сталях ситуация еще более усложняется выделением карбидов на границах зерен, приводящим к образованию неравновесных сегрегаций на границе раздела частица — матрица. Изменение концентрации фосфора на границах зерен в хромистой стали в зависимости от величины сжимающих и растягивающих напряжений описано в работе [120].

4.6.4. Радиационно-стимулированная сегрегация

Возникновение неоднородностей состава при радиационных воздействиях подробно рассмотрено в главах 12 (см. 8.3) и 20 (см. 4.4).

5. ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

Влияние микрохимии поверхностей раздела на технологические свойства материала, такие как время жизни до разрушения при ползучести и отпускная хрупкость, выражается в изменении основных физико-химических свойств материала, которые, в свою очередь, определяют технологические свойства. Основными физико-химическими свойствами, изменяющимися при образовании сегрегаций, являются энергия границ, раздела, кинетические и когезионные свойства границ раздела.

5.1. ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА

Зависимость энергии границ раздела от их состава обсуждалась в разделе 2 в рамках теории адсорбции Гиббса. Целью многочисленных экспериментальных работ до последнего времени было определение состава поверхности раздела по ее свободной энергии. Развитие современных спектроскопических методик позволило определять химический состав в ходе прямых экспериментов и независимо от этого термодинамические свойства границы раздела.

На практике часто встречаются случаи, когда для создания требуемой микроструктуры необходимо точное определение величины энергии поверхности раздела в зависимости от условий обработки. Примером может служить образование выделений или второй фазы на границах зерен, когда необходима информация о свободной энергии поверхности раздела граница зерна — вторая фаза. Исследование зарождения и стабилизации пор, образующихся вдоль границы зерен при ползучести, также требует знания энергии границы пора — матрица.

Энергия свободной поверхности и границ зерен в большинстве чистых металлов экспериментально определяется с помощью методов, описанных в предыдущих разделах. В других случаях могут быть сделаны оценки на основе объемных термодинамических свойств и эмпирических соотношений. Обзор методик определения энергии поверхностей раздела дан в работах [50, 53]. Из уравнений (24) и (25) следует, что $\gamma_s = 0{,}16H^{sub}$ при температуре $\sim$1500 К (γ_s — энергия свободной поверхности тела; H^{sub} — теплота сублимации; все величины в расчете на 1 моль) [98]. При температуре 0 К энергия свободной поверхности тела увеличивается до $0{,}25H^{sub}$ [133].

В многокомпонентных кристаллических твердых телах энергия поверхностей раздела определяется концентрацией адсорбированных веществ, температурой и кристаллической ориентацией. Оценка величины свободной энергии поверхностей раздела для таких систем затруднена, а эксперименты по ее определению очень сложны и, как правило, являются косвенными.

Для ряда бинарных разбавленных систем получены экспериментальные значения энергии свободной поверхности тела в зависимости от объемного состава сплава. Данные приведены на рис. 28 [58]. Изменение свободной энергии поверхности с составом зависит от вида сплава. Максимальное снижение величины свободной энергии при увеличении концентрации до предела растворимости приблизительно составляет 40 % первоначального значения. Кроме того, данные на рис. 28 получены на поликристаллических образцах и поэтому дают среднее значение энергии. Анизотропия поверхностной энергии незначительна для чистых металлов, но может увеличиваться в сплавах из-за обогащения поверхности одним из элементов, входящим в состав сплава.

В некоторых случаях небольшое количество поверхностно-активного элемента, находящегося в газообразном состоянии над поверхностью твердого тела, может сильно изменить величину свободной энергии поверхности. На рис. 29 приведена зависимость поверхностной энергии в сплаве Fe — 3 % Si от давления кислорода в газовой фазе при двух температурах — 1330 и 1410 °С. Для создания газовой фазы с очень низким парциальным давлением кислорода применяли смесь $H_2O + H_2$. Эксперименты проводили на тонких образцах с текстурой поверхности (100), что позволяет рассматривать результаты рис. 29 как характеризующие поверхность (100); см. также гл. 27, разд. 4.3.2.

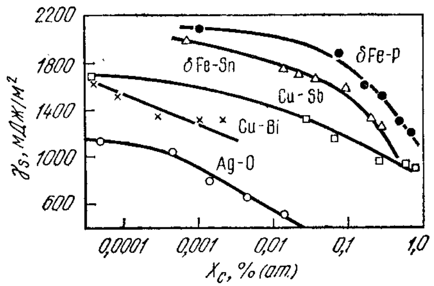


Рис. 28. Зависимость свободной энергии поверхности γ_s от объемной концентрации сплава X_C для бинарных разбавленных систем. Основной элемент сплава указан первым в паре

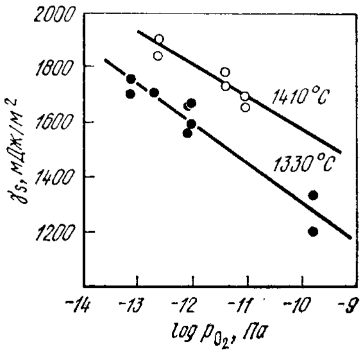


Рис. 29. Зависимость свободной энергии γ_s плоскости (100) в сплаве Fe — 3 % Si от давления кислорода при 1330 и 1410 °С [63]

В работе [93] по изучению влияния свободной энергии поверхности на процессы вторичной рекристаллизации листовых сплавов установлено, что текстура материала определяется величиной энергии поверхности и, таким образом, является функцией температуры и адсорбции кислорода. Изменяя температуру и содержание кислорода, можно контролировать образование необходимой температуры типа (111), (110) или (100).

Влияние температуры на свободную энергию поверхности однокомпонентного изотропного твердого тела может быть записано в виде соотношения [см. гл. 10, уравнение (9.7)]

$$-d\gamma/dT = S^{\sigma}, \qquad (41)$$

где S^{σ} — энтропия поверхности раздела.

Таким образом, для чистых элементов температурная зависимость свободной энергии отрицательна. Расчетное значение S^{σ} равно приблизительно —0,5 мДж/(К·м²), что близко к экспериментальному значению, равному —0,33 мДж/(К·м²) [50].

В противоположность данным для однокомпонентных систем, из рис. 29 видно, что в системах с числом компонент большим

единицы, температурная зависимость свободной энергии поверхности положительна, что согласуется с термодинамическим анализом таких систем. При дифференцировании уравнения (9.7) из гл. 10 по температуре получаемое уравнение для температурной зависимости свободной энергии поверхностей раздела в бинарной системе состоит из двух членов. Первый из них, определяемый энтропией поверхности, всегда отрицателен, второй, связанный с адсорбционными процессами, всегда положителен. Второй член описывает эффект «выкипания» адсорбированного вещества при повышении температуры. Таким образом, в системах, содержащих более чем один компонент, свободная энергия границ раздела может расти или уменьшаться с температурой, в зависимости от соотношения величины этих двух членов, определяемых энтропией поверхности и адсорбционными процессами.

Из приведенных рассуждений следует, что определение свободной энергии поверхности раздела в многокомпонентной системе представляет собой сложную проблему. Существует ограниченное число систем, для которых получены количественные данные по энергии поверхностей раздела, типа приведенных на рис. 29. Для более сложных поверхностей раздела, таких как граница раздела между матрицей и выделяющейся второй фазой, экспериментальные трудности еще выше. Для бинарных систем зависимость степени обогащения границы раздела каким-либо компонентом от его содержания в объеме позволяет оценить происходящее при этом изменение свободной энергии границы раздела на основании модели адсорбции Гиббса.

В тех случаях, когда механизм адсорбции известен, интегрирование соответствующей изотермы позволяет определить свободную энергию границы зерна и внешней поверхности кристалла. Если процесс описывается изотермой адсорбции Лэнгмюра, то для разбавленных систем величина свободной энергии границы зерна может быть записана в виде:

$$\gamma_b = \gamma_b^0 + RT\Gamma_b^0 \ln(1 - \Gamma_b/\Gamma_b^0), \qquad (42)$$

где Γ_b и Γ_b^0 — соответственно реальное и предельное содержание компонента на поверхности; γ_b^0 — энергия границы зерна в чистом металле. Этот подход использовался Петчем [99] в сходной форме, но с добавлением члена, учитывающего давление газа, для определения влияния адсорбции водорода на уменьшение поверхностной энергии железа при построении модели водородного охрупчивания материалов. В работе [113] при изучении влияния примесей на хрупкость материалов из-за образования кавитационных пустот при ползучести также использовалась эта модель. Содержание адсорбционного вещества на границе [Γ_b, уравнение (42)] может быть прямо измерено с помощью спектроскопических методик или оценено по величине коэффициента обогащения β_b и его зависимости от растворимости в твердом состоянии [см. уравнение (17) и рис. 17]. Определенное таким образом изменение сво-

бодной энергии $\Delta\gamma$ используется в большинстве моделей адсорбции. Абсолютная величина свободной энергии для соответствующих условий может быть оценена путем сравнения значений свободных энергий чистых компонентов в стандартном состоянии.

5.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

Свободная поверхность твердого тела является областью быстрого диффузионного переноса вещества. Примером эффекта, определяемого диффузией по поверхности, является образование канавок в точке пересечения границы зерна со свободной поверхностью материала при так называемом термическом травлении, заключающемся в выдержке металла при высокой температуре (см. рис. 8). Как правило, массоперенос по поверхностям раздела

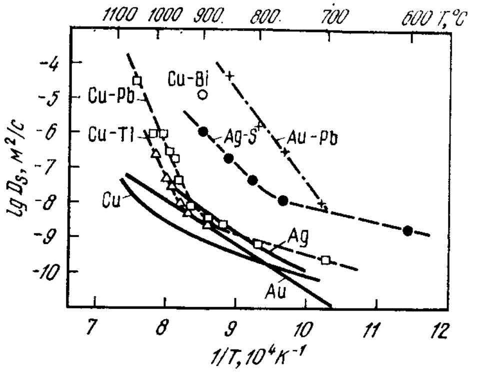


Рис. 30. Зависимость коэффициента поверхностной самодиффузии D_s от температуры для чистых металлов и после адсорбции некоторых элементов на поверхности от температуры

доминирует при любых процессах в материалах с характерным размером микроструктуры порядка микрометра. Весьма важна поверхностная диффузия на ранних стадиях спекания, когда имеет место образование локальных сужений на спекаемых частицах.

Касаясь влияния адсорбированных на поверхности элементов на интенсивность поверхностной диффузии, можно заключить, что в большинстве экспериментов адсорбция ускоряет поверхностную диффузию, хотя в некоторых случаях отмечено замедление [31]. На рис. 30 приведены данные работы [20], показывающие влияние некоторых примесей, адсорбирующихся либо из паровой фазы, либо из объема материала, на коэффициент поверхностной самодиффузии меди, золота и серебра. Данные для чистых металлов проведены в виде сплошных кривых, штриховые линии относятся к металлам с адсорбцией на их поверхности элемента, указанного в обозначениях кривых вторым. Из рис. 30 видно, что некоторые элементы, адсорбируясь на поверхности, увеличивают коэффициент поверхностей самодиффузии на четыре порядка по сравнению с чистым металлом.

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих ускорение поверхностной диффузии при адсорбции. В одной из них предполагается, что при адсорбции на поверхности формируется двухмерный аморфный слой соединения, образованного адсорбированным элементом и металлом матрицы. Из этой теории следует, что элементы, образующие на поверхности соединение с низкой температурой плавления, будут ускорять поверхностную диффузию. В ранних теориях предполагается механизм скольжения, согласно которому атомы матрицы перемещаются путем перескока по «вершинам» адсорбированного слоя, совершая при этом перескоки на расстояния до 100 межатомных расстояний, что и приводит к увеличению коэффициента поверхностной диффузии на несколько порядков. В настоящее время, по-видимому, предпочтительна модель двухмерного аморфного слоя, которая получила экспериментальное подтверждение при исследовании адсорбированных монослоев свинца и висмута на меди с помощью метода дифракции медленных электронов.

Многочисленные эксперименты по исследованию поверхностной самодиффузии (см. гл. 2, разд. 7.4) были направлены в основном на разработку фундаментальных теорий катализа. Влияние сегрегаций по границам зерен на самодиффузию исследовалось в меньшей степени, хотя этот вопрос весьма важен для материаловедения, поэтому мы остановимся на этой проблеме более подробно.

Границы зерен являются областями ускоренной самодиффузии, массоперенос по границам зерен контролирует скорость многих металлургических процессов, в особенности в интервале температур ниже $0{,}5T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления). Как правило, для анализа металлургических процессов используются данные по диффузии по границам зерен в чистых металлах. Очевидно, что использование таких данных может привести к значительной ошибке в расчетах в тех случаях, когда на массоперенос по границам зерен влияет микрохимия границ. Рассмотрим более подробно теорию и эксперименты по влиянию сегрегации на границах зерен на скорость диффузии по границам.

Чистая граница зерна, характеризуемая большой величиной свободной энергии, является зоной с низкой объемной плотностью по сравнению с объемом материала. В рамках этих предположений можно ожидать, что высота активационного барьера при самодиффузии вдоль границы зерна будет меньше, чем в объеме, что приведет к более быстрому массопереносу вдоль границы. Эта концепция была сформулирована в полуколичественной модели Гиббса и Харриса [29], в которой связь между энергиями активации диффузии по границам зерен Q_b и по объему Q_v определяется выражением

$$Q_b = Q_v - N_A \alpha' \gamma_b b^2, \qquad (43)$$

где b^2 — площадь атома; N_A — постоянная Авогадро; α' — структурный фактор, зависящий от путей миграции диффундирующих

атомов — по междоузлиям или замещением атомов матрицы. Из уравнения (43) следует, что увеличение свободной энергии границы зерна снижает энергию активации диффузии по границе и для высококогерентных границ, таких как двойниковые границы, имеющие низкую свободную энергию, энергия активации диффузии должна незначительно отличаться от решеточной (объемной).

Рассмотрим влияние сегрегации растворенных атомов на границе зерна на зернограничную диффузию. Если адсорбция изменяет величину свободной энергии границы зерна на $\Delta\gamma_b$, то связь энергии активации диффузии вдоль границы с сегрегированным элементом и вдоль «чистой» границы может быть записана в виде

$$Q_b^{seg} = Q_b + N_A \alpha' b^2 \Delta\gamma_b. \tag{44}$$

Следовательно, в соответствии с общей моделью, сегрегация увеличивает энергию активации зернограничной диффузии по сравнению с «чистой» границей. Однако в действительности сегрегация примеси на границе облегчает релаксацию сжимающих или растягивающих напряжений в структуре границы, сокращает тем самым ее свободную энергию и увеличивает объемную плотность границы заполнением вакантных мест в ней. Таким образом, с диффузионной точки зрения свойства границы при сегрегации приближаются к свойствам объема материала. Вышеприведенный подход позволяет оценить степень влияния адсорбции на диффузию вдоль границы. Так, при сегрегации фосфора на границах зерен в железе энергия границы зерна изменяется примерно на 400 мДж/м^2 [48], тогда, подставляя это значение в уравнение (44) и принимая величину структурного фактора $\alpha' = 2$ для вакансионного механизма диффузии, получаем, что энергия активации диффузии по границам зерен должна увеличиться от 175 (для чистого железа) до 200 кДж/моль (при сегрегации фосфора на границах зерен).

Приведенный расчет является грубой оценкой влияния сегрегации на диффузионные свойства границы и подтверждает точку зрения, что сегрегация уменьшает на границе число мест с высокой разупорядоченностью и поэтому уменьшает массоперенос вдоль такой границы. Подробная аналитическая модель влияния сегрегации на массоперенос вдоль границы разработана в работе [7], где получены более точные соотношения, связывающие изменение коэффициента диффузии по границе с количеством адсорбированного на ней вещества. Модель использует результаты работы [8], в которой получено основное соотношение между энергией границы зерна и коэффициентом зернограничной диффузии:

$$\gamma_b = \frac{kT}{2a_{sv}^2} m \left[\ln \frac{D_b \delta}{D_v a_{sv}} - \ln m \right], \tag{45}$$

где D_b — коэффициент зернограничной диффузии; D_v — коэффициент объемной диффузии; a_{sv} — размер атома растворителя

(матрицы); δ — ширина границы зерна, $\delta = ma_{sv}$. Выражая γ_b через количество вещества, адсорбированного на границе Γ_b, и используя совместно уравнения (43) и (45), изменение коэффициентов зернограничной диффузии при сегрегации может быть представлено в виде

$$\frac{D_b^*}{D_v^*} = \frac{D_b}{D_v} [1 - \Gamma_b/\Gamma_b^0]^{2a_{sv}^2/ma_{su}^2}, \tag{46}$$

где D_b^* — коэффициент самодиффузии по границе зерна при адсорбции на ней примеси; D_v^* — коэффициент диффузии по объему в присутствии примеси в объеме; D_b и D_v — коэффициенты диффузии в чистом материале соответственно по границам зерен и по объему материала; a_{su} — размер атома примеси при растворении ее в матрице; m — параметр, зависящий от числа атомных слоев границы.

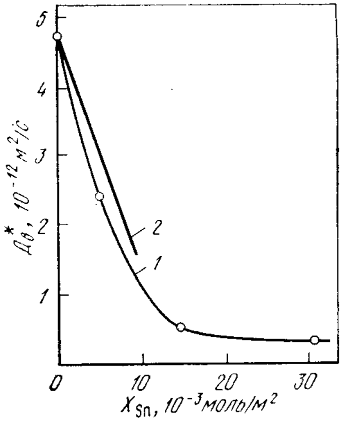


Рис. 31. Измеренная (1) и теоретическая (2) зависимости при 615 °С коэффициента зернограничной самодиффузии железа D_b^* от содержания олова X_{Sn} на границе [7]

Уравнение (46) экспериментально подтверждено для железа, содержащего олово, прямым измерением коэффициентов диффузии методом радиоактивных меток и определением количества адсорбированного на границе вещества с помощью Оже-спектроскопии. На рис. 31 показана зависимость коэффициента самодиффузии железа по границам зерен от содержания олова на границе при 615 °С. Аналогичные данные получены для других температур и для зернограничной диффузии как атомов матрицы (растворителя), так и атомов примеси (растворенное вещество). Кривая 2 на рис. 31 соответствует расчету по уравнению (46) в приближении разбавленных растворов.

Уравнение (46) можно упростить, если выразить D_v^* в виде линейной функции объемной концентрации примеси X_c, как это принято в ряде теоретических и экспериментальных работ по исследованию самодиффузии (см. гл. 12, разд. 4.1.3):

$$D_v^* = D_v (1 + b_v X_c), \tag{47}$$

где b_v — константа, величина которой изменяется для большинства исследованных бинарных систем от 10 до 100 [17]. Таким образом, уравнение (46) может быть записано в виде

$$D_b^* = D_b [1 + (b_v - 2\alpha) X_c], \tag{48}$$

где α — концентрационное отношение, определяющее фактически измеряемую в экспериментах по зернограничной диффузии при адсорбции величину $\alpha D_b \delta$; δ — ширина границы. Для того, чтобы записать уравнение (48) в более ясной форме, мы введем коэффициент обогащения границы зерна β_b [определенный ранее в уравнении (17)]:

$$\alpha = \beta_b (a_{sv}^2 / m a_{su}^2). \qquad (49)$$

Таким образом, для коэффициента зернограничной диффузии получаем

$$D_b^* = D_b \left[1 + \left(b_v - \frac{2}{m} \frac{a_{sv}^2}{a_{su}^2} \right) \beta_b X_c \right]. \qquad (50)$$

Уравнение (50) определяет коэффициент диффузии по границам зерен в зависимости от изменения их состава из-за сегрегации. Из уравнения следует, что сегрегация примеси на границах зерен может как увеличивать, так и уменьшать массоперенос вещества матрицы и примеси по границам зерен, в зависимости от соотношения между параметрами β_v и b_v. Так как для большинства бинарных систем b_v изменяется в пределах 10—100, а коэффициент обогащения β_b для поверхностно активных веществ порядка 1000—10 000, то влияние последнего будет доминирующим для систем с примесями, имеющими высокую поверхностную активность. Таким образом, коэффициент зернограничной диффузии в таких системах будет уменьшаться.

Модели, описывающие изменение массопереноса по границам зерен при сегрегации, позволяют получить количественные оценки ряда металлургических явлений, кинетика которых определяется скоростью диффузии (более подробно это будет рассмотрено в разд. 6).

5.3. ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ КОГЕЗИЯ

Как отмечалось во введении, исторически наиболее ярким проявлением эффекта сегрегации на границах зерен было изменение когезии, приводящее к хрупкому межзеренному разрушению материала. Центральной проблемой является в этом случае влияние сегрегированных атомов на когезию на границе зерна. Когезия и более широкое понятие адгезии (когезия между разнородными телами) весьма важны для оценки свойств границ раздела между металлом и оксидом, свойств межфазных границ и поверхностей раздела частица—матрица.

Вопросы адгезии в таких системах и роль микрохимии поверхностей раздела к настоящему времени мало исследованы. В данном разделе подробно рассматриваются когезионные свойства только границ зерен; систематические данные по адгезионным явлениям в системах металл—оксид и на межфазных границах приведены в работе [54]. Классический подход при исследовании адгезион-

ных явлений состоит в оценке работы адгезии, определяемой формулой Янга—Дюпре в виде алгебраической суммы энергии двух свободных поверхностей и энергии взаимодействия. Сегрегации на поверхности раздела, уменьшающие энергию взаимодействия, должны увеличивать работу адгезии, однако экспериментальные данные по этому вопросу весьма ограничены.

Большая часть работ по исследованию когезии на границах зерен посвящена исследованию влияния добавок различных элементов на когезионные свойства границ зерен в железе, что объясняется большой технологической важностью этой проблемы. Установлено, что элементы, отмеченные штрихом в таблице рис. 32,

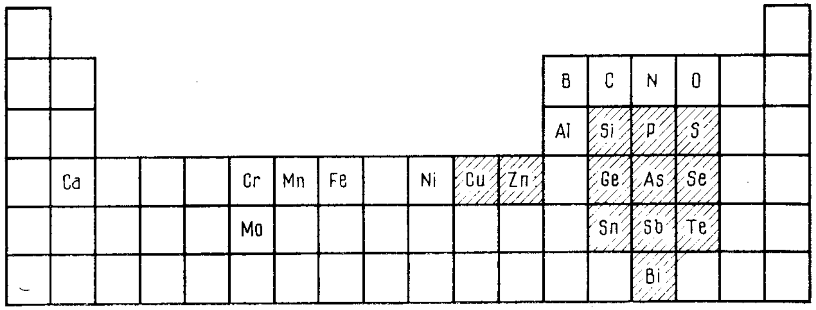


Рис. 32. Таблица элементов, образующих (по данным Оже-спектроскопии) сегрегации в железе. Элементы, вызывающие охрупчивание, отмечены штриховыми линиями [14]

приводят к пониженной прочности границ зерен в железе. Эти же элементы увеличивают склонность к охрупчиванию никеля и меди. В данном разделе мы получим ответы на два вопроса: почему отдельные элементы уменьшают прочность границ зерен и какое влияние оказывают те или иные элементы на охрупчивание?

Для объяснения влияния сегрегаций на зернограничную когезию предложено несколько моделей. Общий подход для всех моделей одинаков, отличаются они в основном методами численного расчета. В 1957 г. Маклин [85] предположил, что при низкотемпературном межкристаллитном разрушении общая работа разрушения равна сумме идеальной работы разрушения γ, представляющей собой энергию разрыва связей на границе раздела, и работы пластической деформации γ_p, которая совершается при движении дислокаций и фононов от границы раздела. Хотя энергия пластической деформации γ_p много больше, чем γ, легко видеть, что если γ увеличивается, то силы, действующие в вершине трещины, должны также увеличиваться для того, чтобы обеспечить распространение трещины, и, следовательно, γ_p еще более возрастает. Таким образом, для данной границы зерна γ и γ_p взаимно связаны. Величина связи зависит от взаимной ориентации зерен, ориентации границы относительно направления внешних сил,

вызывающих разрушение, и от микроструктуры материала. В работах [67, 89] показано, что γ_p пропорциональна γ^n, где показатель степени n изменяется от 2 до 5. Таким образом, для ответа на вопросы, почему и в какой степени примеси влияют на хрупкое разрушение, необходимо определить их влияние на величину работы разрушения по границе зерна.

Идеальная работа разрушения чистой границы зерна с энергией γ_b^0 определена Маклином

$$\gamma^0 = 2\gamma_s^0 - \gamma_b^0, \tag{51}$$

где γ_s^0 — энергия поверхности, образующейся при разрушении. Анализ величины γ_s^0 и γ_b^0 для ряда металлов [118] показал, что

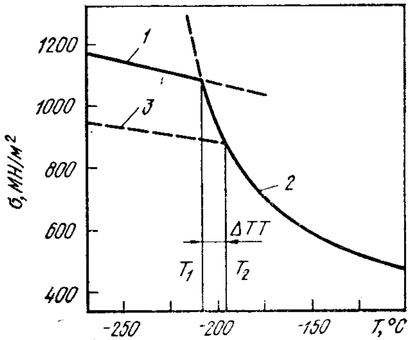


Рис. 33. Зависимость от температуры механических свойств при растяжении углеродистой стали. Схематически показано снижение температуры хрупко-вязкого перехода при уменьшении когезии на границах зерен:

1 — напряжение хрупкого разрушения; *2* — напряжение пластического течения; *3* — пониженная когезия на границах; T_1 и T_2 — температуры хрупко-вязкого перехода при различной когезии на границах зерен

в большинстве случаев $\gamma_b^0 \approx \gamma_s^0/3$, так что идеальная работа разрушения чистой границы зерна приблизительно равна 5/6 от средней энергии поверхности в кристалле. Это не означает, что разрушение по границам всегда более предпочтительно по сравнению с разрушением материала по объему, так как ориентация плоскостей скольжения и величина поверхностной энергии плоскостей с низкими индексами в чистых о. ц. к. металлах делает более вероятным разрушение по объему, а не по границам зерен [59].

Более важным, чем выбор способа разрушения по объему или по границам, является соотношение между хрупким и пластичным (вязким) разрушением. Механические свойства и температура хрупко-вязкого перехода углеродистой стали (0,2 % С) приведены на рис. 33. При высоких температурах, когда движение дислокаций облегчено, напряжение пластического течения невелико и наблюдается вязкое разрушение. При уменьшении температуры испытания перемещение дислокаций, определяемое выражением exp $(-Q/RT)$, становится все более затрудненным, что приводит к хрупкому разрушению. Температура, соответствующая изменению характера разрушения, называется температурой хрупко-вязкого перехода. Если на границах зерен адсорбируется вещество, ухудшающее когезионные свойства границы (кривая *3* на рис. 33), то температура хрупко-вязкого перехода увеличивается, и материал, прежде разрушающийся пластически, становится хрупким.

Анализ идеальной работы разрушения γ по границам зерен с адсорбированным на них веществом проведен в работе [47] с использованием термодинамического подхода. Показано, что уменьшение идеальной работы разрушения, в случае, если нет перераспределения сегрегирующей примеси, определяется выражением:

$$\gamma = \gamma^0 - \int_0^{\Gamma_b} [\mu_b(\Gamma) - \mu_s(\Gamma/2)]\, d\Gamma, \tag{52}$$

где $\mu_b(\Gamma)$ и $\mu_s(\Gamma)$ — равновесные химические потенциалы примеси при уровне сегрегации Γ (моль/м²) на границе зерна и на свободной поверхности соответственно. Для разбавленных растворов выражение (52) можно записать в виде

$$\gamma = \gamma^0 + \Gamma_b(\Delta G_s - \Delta G_b - RT\ln 2), \tag{53}$$

где Γ_b — количество вещества, адсорбированного на границе: ΔG — изменение свободной энергии при адсорбции, определяемое энергией связи адсорбированных атомов с матрицей, как правило $\Delta G < 0$. Таким образом, из уравнения (53) видно, что идеальная работа разрушения линейно уменьшается с уровнем сегрегации Γ, и элементы, накапливающиеся на свободной поверхности в больших количествах, чем на границе зерна, также уменьшают работу разрушения.

Альтернативная модель квазихимического парного взаимодействия, приводящая к тем же результатам, развита в работе [112]. В рамках этой модели, энергия связи на границе до и после разрушения вычисляется по методу, описанному в разд. 3.2.2:

$$\gamma = \gamma^0 + \Gamma_b(Z_g/Z\Gamma_b^0)(H_A^{sub*} - H_B^{sub*} - Z\omega/a_A^2). \tag{54}$$

Обозначения величин те же, что и в разд. 4.2.2, за исключением Z_g, приблизительно равного $5/6Z_v$; Γ_b^0 — значение Γ_b в одном монослое; a_A — атомный диаметр адсорбированного атома A; H_A^{sub*} — энтальпия сублимации атомов вещества A, Дж/м². Расчет на основе уравнения (54) может быть легко проведен для регулярных растворов, при этом возникает небольшая ошибка из-за неучета члена с параметром ω. Из уравнения (54) видно, что чем меньше величина H_A^{sub*}, тем больше влияние сегрегации на охрупчивание. Очевидно, что такие элементы как Sb, Sn, S, P, Si, Cu, величина H^{sub*} которых меньше, чем H^{sub*} железа, будут охрупчивать железо (рис. 34), в то время как Mo и C будут увеличивать когезию (прочность) на границах зерен [114, 117].

Как будет показано в следующем разделе, недостаточно учитывать только влияние сегрегации на величину идеальной работы разрушения. На вершине трещины осуществляется выбор между эмиссией дислокаций и обрывом связей, что и определяет,

будет ли разрушение вязким или хрупким. Можно показать, что охрупчивающие элементы увеличивают и легкость эмиссии дислокаций на вершине трещины, и, таким образом, общий эффект охруп-

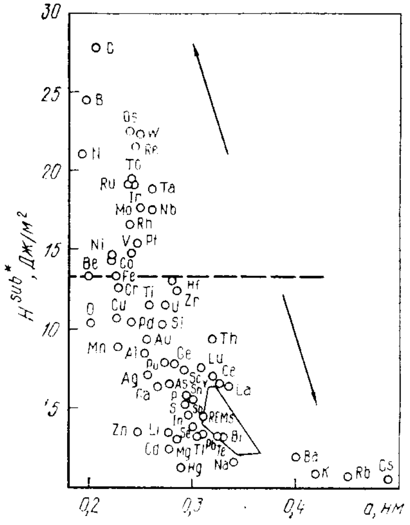


Рис. 34. Соотношение между теплотой сублимации H^{sub*}, размером атома a и склонностью к хрупкому разрушению в приближении идеального раствора. Стрелкой в верхней части рисунка указано увеличение зернограничной когезии, в нижней — увеличение хрупкости зерен границ. Любой элемент может быть выбран в качестве матрицы, тогда элементы, имеющие большую величину энтальпии сублимации, будут увеличивать когезию меньшую — уменьшать. Пунктирной линией указано значение H^{sub*} для железа [112]

чивания при сегрегации снижается. Корректный учет такого влияния сегрегации проведен в работе [117] для оценки охрупчивания меди висмутом.

6. ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Сегрегации на поверхностях раздела влияют на технологические свойства материала через изменение основных физико-химических свойств, определяемых энергией, прочностью и массопереносом по границам раздела. Схематически влияние сегрегации на свойства материала показано в табл. 1. Например, адсорбция на границах зерен, как правило, замедляет диффузию по границам и, следовательно, изменяет скорость диффузионной ползучести или скорость образования пор на границах зерен при разрушении при ползучести. Аналогично уменьшение подвижности ионов в поликристаллических оксидах уменьшает скорость роста оксидного слоя на поверхности.

В некоторых случаях на технологические свойства материала влияет изменение нескольких физико-химических параметров. Например, на скорость окисления никелевого сплава, содержащего алюминий, влияет кинетика переноса ионов вдоль и поперек границы. Кроме того, сплошность оксидного слоя увеличивается из-за увеличения адгезии при адсорбции некоторых элементов на границе раздела металл—оксид. Как видно из табл. 1, микрохимия

Таблица 1. Влияние равновесной сегрегации на границе зерна и свободной поверхности на технологические свойства материала

Изменяемые физико-химические свойства поверхности раздела				
Энергия поверхности раздела	Кинетика процессов	Когезия	Электрохимические свойства	Мобильность
Текстура вторичной рекристаллизации [93]	Диффузионная ползучесть [56] Окисление [140] Реакция в барьерных слоях [43, 97]	Отпускная хрупкость [88] Окисление [140] Жидкометаллическое охрупчивание [96]	Межкристаллитная коррозия [76] Коррозия под напряжением [80]	Спекание [95]
Релаксация напряжений при растрескивании [4] Охрупчивание при ползучести [130]	Релаксация напряжений при растрескивании [4] Охрупчивание при ползучести [130]	Водородная хрупкость [78] Усталость материалов [125]		

поверхностей раздела определяет разнообразные технологические свойства материалов: в некоторых случаях влияние микрохимии поверхностей раздела является определяющим, в других — это один из многочисленных факторов, влияющих на свойства. В рамках этой главы невозможно рассмотреть в деталях все явления, указанные в таблице, поэтому основное внимание будет уделено процессам, указанным в ее первых трех колонках; описание других эффектов можно найти в оригинальных статьях, ссылки на которые приведены в таблице.

6.1. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОР ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

С точки зрения микроструктуры, время до разрушения при ползучести у сплавов, работающих при высоких температурах и под нагрузкой, определяется зарождением, ростом и коалесценцией микропор, которые образуются на границах зерен, расположенных преимущественно перпендикулярно направлению действия внешней нагрузки. Создано несколько моделей для описания зарождения пор при ползучести. Зарождение пор наблюдалось как в чистых металлах, так и в многофазных сплавах, где поры возникают в местах пересечения плоскостей скольжения с выделениями второй фазы. В литературе неоднократно указывалось, что сегрегация примесей на границах зерен и на поверх-

ности пор влияет на свойства материала при ползучести. В зависимости от температуры и величины нагрузки зернограничные сегрегации влияют на скорости роста пор из-за изменения диффузионного массопереноса по границам зерен. Кроме того, сегрегация примеси на внутренней поверхности пор уменьшает их поверхностную энергию и тем самым влияет на зарождение пор.

В работе [131] методами металлографии и измерением ползучести показано, что небольшие количества сурьмы в меди увеличивают образование пор на границах зерен и уменьшают время до разрушения при ползучести. В работе [74] показано, что пластичность никеля уменьшается на порядок если в нем содержится 0,002 % серы. Томас и Гиббонс [129] продемонстрировали влияние следов примесей на свойства при ползучести никелевых сплавов. На рис. 35 показано уменьшение пластичности при ползучести никелевых сплавов в зависимости от содержания свинца и теллура. При максимальных количествах примеси, соответствующих крайним точкам на кривых, вредное влияние каждой примеси связано с большим количеством пор на границах зерен, число пор в этом случае в 5—10 раз больше, чем в чистом сплаве. В сплаве нимоник 105, содержащем 0,0034 % Pb, разрушение границ зерен, измеренное как число пор на 1 мм^2, в 10 раз больше, чем в чистом сплаве.

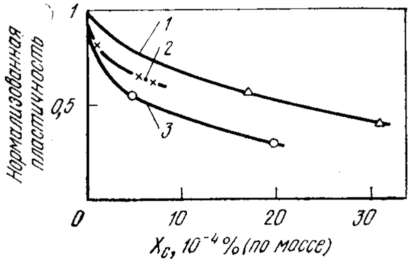


Рис. 35. Уменьшение пластичности при разрушении при ползучести в зависимости от содержания примесей X_c в объеме никелевых сплавов:
1 — свинец в сплаве нимоник 105; *2* — теллур в сплаве нимоник 105; *3* — свинец в сплаве Маг М002

Измерения состава поверхности разрушения при ползучести методом Оже-спектроскопии показали ее значительное обогащение примесями. Пример образования локальных сегрегаций, обнаруженных методом Оже-спектроскопии с высоким пространственным разрешением, приведен на рис. 36, где показано распределение олова и сурьмы на границе зерен в хромоникелевой стали после испытания на ползучесть при 600 °C и излома при температуре жидкого азота. На рисунке приведена микрофотография поверхности излома в сканирующем микроскопе и соответствующее этому же участку поверхности распределение олова и сурьмы, из которого видно скопление этих элементов на поверхности пор. Вне пор на границе зерна обнаружен фосфор, содержание которого внутри пор существенно меньше.

Рассматривая влияние микрохимии поверхностей раздела на образование пор, мы предполагали отсутствие каких-либо препятствий при зарождении пор (механизм зарождения пор нами не рассматривается). При образовании поры радиуса r приложенное

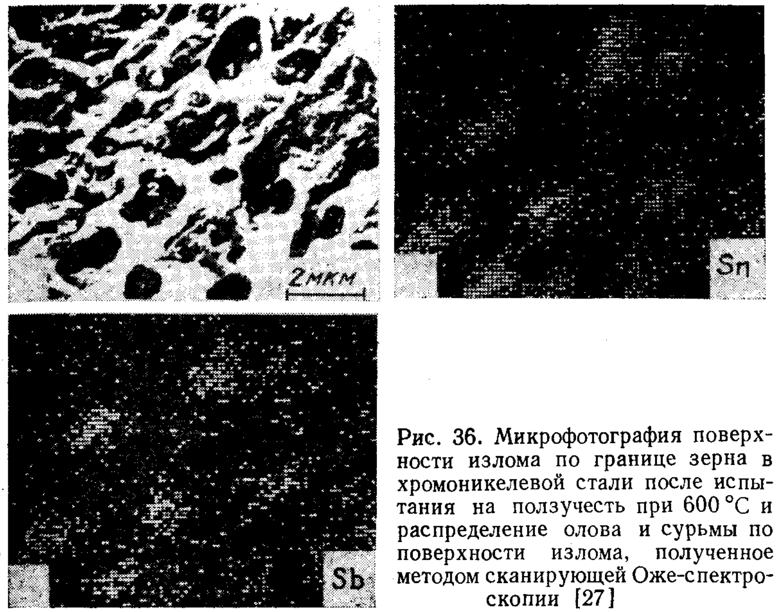


Рис. 36. Микрофотография поверхности излома по границе зерна в хромоникелевой стали после испытания на ползучесть при 600 °C и распределение олова и сурьмы по поверхности излома, полученное методом сканирующей Оже-спектроскопии [27]

растягивающее напряжение σ совершает работу $4/3\pi r^3\sigma$. Поверхностная энергия поры равна $4\pi r^2\gamma$, следовательно, при малых размерах пор общая энергия системы возрастает, а после достижения некоторого критического значения радиуса поры начинает уменьшаться. Величина напряжения, соответствующего критическому радиусу поры r_c, определяется как

$$\sigma = 2\gamma_s/r_c. \qquad (55)$$

При этом напряжении сохраняется равенство между силами поверхностного натяжения, которые стремятся «схлопнуть» пору, и внешней механической нагрузкой, стремящейся увеличить размер поры. Если размер поры достигает критического, то возможен ее дальнейший рост в микроскопическую полость, так как общая энергия системы при этом будет понижаться. Если сегрегация поверхностно-активного элемента происходит достаточно быстро, то зародыши пор с радиусом меньшим критического могут сохраниться, так как при сегрегации энергия единицы поверхности γ_s уменьшается, обычно в два раза. Таким образом, при сегрегации примесей плотность стабильных зародышей пор на единице площади границы зерна увеличивается и в дальнейшем происходит рост зародышей. Эксперименты, указывающие на обогащение внутренних поверхностей пор примесями, подтверждают эту точку зрения.

Зависимость процессов порообразования при ползучести от величины энергии поверхности раздела пора—матрица подробно

рассмотрена в работе [86] на примере сплава нимоник 80А. Крутизна кривой на рис. 37 отражает соотношение между числом полостей N на границе зерна в 1 мм³ материала на 1 % деформации ползучести в зависимости от радиуса поры r.

Для чистого сплава критическое значение радиуса поры равно 27 нм при напряжении 150 МН/м² и типичном значении γ_s соответствующем металлу. Поры, стабильные при этих напряжениях и, таким образом, влияющие на ползучесть материала, показаны на рис. 37 в виде дважды заштрихованной области ABC. Интегрируя функцию распределения пор по размерам от $r = r_c$ до $r = \infty$, Маклин [86] определил число пор в единице объема (1 м³) на 1 % деформации, равное $1{,}6 \cdot 10^{13}$. Сегрегация примеси на стенках пор уменьшает величину γ_s и, следовательно, уменьшает критический размер зародыша поры. Новое значение критического радиуса r_c' равно 15,6 нм и соответствующее сокращению γ_s на 42 %, отмечено на рис. 37 точкой A'. При таком рассмотрении следует учитывать также и изменение энергии границы зерна при адсорбции на ней примеси. Понижение энергии границы зерна уменьшает ее когезионные свойства [уравнение (51) и независимо от конкретного механизма зарождения пор, для их зарождения требуются меньшие напряжения по сравнению с чистой границей [58].

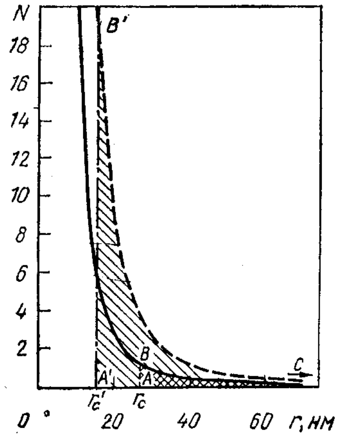


Рис. 37. Теоретическая кривая распределения плотности пор N в сплаве Нимоник 80А в зависимости от радиуса поры r. Заштрихованные площади показывают размеры пор, влияющих на разрушение при ползучести. На 1 мм² материала приходится ~100 мм² границ зерен

Таким образом, при одних и тех же напряжениях на обогащенной границе образуется больше пор, и кривая распределения пор по размерам, при их образовании на границе зерна с адсорбированной на ней примесью, лежит выше аналогичной кривой для чистой границы, как показано штриховыми линиями на рис. 37. Оба эффекта — сегрегация примесей на границе зерна и скопление их на внутренней поверхности пор — стабилизируют зародыши пор, критический радиус зародыша при этом уменьшается, и, таким образом, количество пор на границе растет (заштрихованная область ABC на рис. 37).

На рис. 37 позиция кривой распределения пор по размерам при сегрегации примесей на поверхности пор и на границе зерна указана приблизительно. По порядку величины число пор, образующихся на границе при сегрегации примеси N, приблизительно в три раза больше, чем для чистых поверхностей раздела. Таким

образом, модель Маклина [86] является качественной, для количественной оценки эффекта необходимы дальнейшие эксперименты.

6.2. ДИФФУЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН: РОЛЬ В ДИФФУЗИОННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ

В настоящее время достоверно установлено, что при низких температурах и небольших нагрузках доминирующим механизмом деформации поликристаллов является диффузионная ползучесть, определяемая массопереносом вдоль границ зерен. При исследовании спекания оксида алюминия в работе [18] для описания деформации было предложено модифицировать уравнение Набарро и Херринга [44, 94], описывающее диффузионную ползучесть при объемной диффузии. По аналогии с этим уравнением, для диффузионной ползучести, определяемой диффузией вдоль границы зерна

$$\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma \Omega \delta D_b / d^3 kT, \qquad (56)$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации; σ — растягивающее напряжение; Ω — атомный объем; d — размер зерна; B_2 — численная константа, зависящая от геометрии зерна. Установлено, что вклад объемной и зернограничной диффузии в диффузионную ползучесть независим. Таким образом, общее уравнение, учитывающее оба пути массопереноса,

$$\dot{\varepsilon} = (\sigma\Omega/d^2kT)\,(B_1 D_v + + B_2 \delta D_b/d). \qquad (57)$$

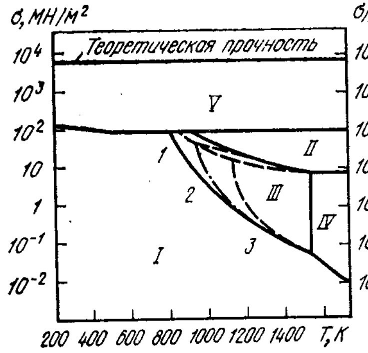


Рис. 38. Теоретическая деформационная диаграмма Эшби. Штриховыми линиями показано влияние примеси серы на границах зерен на деформацию при размере зерна 32 мкм и скорости деформации 10^{-8} с:

I — область упругих деформаций; II — дислокационная ползучесть; III — ползучесть за счет диффузии по границам зерен; IV — область ползучести Набарро—Херринга; V — область скольжения дислокаций; 1 — чистый Ni; 2 — Ni с 0,0002 % S; 3 — Ni с 0,001 % S

Очевидно, что так как энергия активации зернограничной диффузии меньше, чем для диффузии по объему, и скорость диффузии зависит от размера зерна, то такой механизм диффузионной ползучести доминирует при низких температурах и для мелкокристаллических материалов. Эшби [1] показал, что механизм деформации может быть обобщен в виде диаграммы зависимости напряжения от гомологической температуры (см. гл. 23, разд. 2.3). Диаграмма Эшби для никеля, показывающая области действия различных механизмов деформации, приведена на рис. 38. На основании этой диаграммы можно определить диапазон напряжений и интервал температур, в пределах которых ползучесть опреде-

ляется диффузией вдоль границ зерен. Диаграмма Эшби рассчитывается на основе диффузионных данных для чистых металлов. Если примеси, присутствующие в объеме материала, влияют на коэффициент диффузии по объему, или обогащение границ зерен изменяет (увеличивает или уменьшает) массоперенос по границам, то эти эффекты изменяют положение границ областей с разными механизмами деформации на диаграмме Эшби.

Рассмотрим, в какой степени примеси влияют на положение области *III*, соответствующей на диаграмме Эшби, ползучести, определяемой диффузией по границам зерен.

Уравнение (50) определяет зависимость коэффициента диффузии по границе зерна от сегрегации примеси на границе. Количество примеси на границе определяется коэффициентом обогащения границы β_b. Подставим это значение в уравнение (57) и определим режимы деформации, при которых скорость процесса контролируется диффузией вдоль границы зерна. На основе этих уравнений сравним изменение скорости деформации до ($\dot{\varepsilon}$) и после адсорбции ($\dot{\varepsilon}^*$) вследствие изменения коэффициента диффузии по границе от D_b до D_b^*, для объемной диффузии от D_v до D_v^*:

$$\dot{\varepsilon}^*/\dot{\varepsilon} = 1 + b_v X_c - (2/m)(a_{sv}^2/a_{su}^2)\beta_b X_c. \qquad (58)$$

Смысл всех обозначений указан в разд. 5.1. Уравнение (58) может быть упрощено — в общем случае b_v равно $\sim 10^2$, а X_c для разбавленного раствора поверхностно-активной примеси равно 10^{-4}, тогда вторым членом $b_v X_c$ можно пренебречь. Следовательно, при данной температуре в бинарной системе, в которой второй компонент образует разбавленный твердый раствор и является элементом с высокой поверхностной активностью, скорость ползучести, определяемой зернограничной диффузией, связана со скоростью диффузионной ползучести матрицы соотношением

$$\dot{\varepsilon}^*/\dot{\varepsilon} = 1 - (2/m)(a_{sv}^2/a_{su}^2)\beta_b X_c. \qquad (59)$$

Существует ряд сплавов, для которых приближение разбавленного раствора выполняется. Например, влияние примесей серы в никеле на положение границ областей на деформационной диаграмме Эшби может быть оценено на основании уравнения (59). При использовании уравнения (59) необходимо знать предел растворимости примеси в матрице при данной температуре и размеры атомов примеси и матрицы. Коэффициент обогащения границы β_b определяется из уравнения (17). Для никеля концентрация примеси в несколько долей на миллион приводит к существенному изменению диаграммы деформации. Рассчитанное с помощью компьютера изменение границ областей на деформационной диаграмме Эшби при растворении серы в никеле для размера зерен 32 мкм и критической скорости деформации 10^{-8} $с^{-1}$ свидетельствует о том, что увеличение содержания серы от 0,0002 до 0,001 % сдвигает существенно границу области ползучести, определяемой диффузией по границам зерен. Этот эффект, наблюдающийся также для марганца и некоторых других примесей [56], демонстрирует влияние сегрегаций на границе раздела на технологические свойства материала.

6.3. КОГЕЗИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА: ВЛИЯНИЕ НА ОТПУСКНУЮ ХРУПКОСТЬ

Отпускная хрупкость материалов — один из широко известных примеров хрупкого межзеренного разрушения. Отпускная хрупкость наблюдается при медленном охлаждении от температуры выше 500 °С низколегированных сталей, содержащих Cr, Ni, Mn. В высокочистых сталях отпускной хрупкости нет, и в работах [84, 106] показано, что отпускная хрупкость определяется присутствием в низколегированных сталях примесей P, Sn, Sb и As в пределах $(5\div20)\cdot10^{-3}$ %. В последнее время обнаружено [41], что медь, содержание которой в низколегированных сталях может достигать 0,15 %, также является вредной примесью. Анализ промышленных сталей показал, что отпускная хрупкость вызывается в основном сегрегацией фосфора на границах зерен. Для сталей, содержащих никель, вредное влияние оказывает также олово. Фосфор попадает в сталь в процессе ее производства, уменьшение содержания фосфора требует значительных затрат. Олово проникает в сталь при использовании скрапа, содержащего жесть.

Подробный анализ причин отпускной хрупкости приведен в работе [16]. Как указывалось ранее, при возникновении сегрегаций повышается температура хрупко-вязкого перехода и при определенном уровне сегрегации хрупкое разрушение может наступить при температурах эксплуатации материала. Определение температуры хрупко-вязкого перехода испытанием на удар по Шарпи позволяет определить режимы термообработки, приводящие к отпускной хрупкости. На рис. 39 приведены измерения температуры хрупко-вязкого перехода для стали (1,26 % Ni, 0,77 % Cr, 0,39 % C, 0,015 % P) после нагрева до 675 °С, охлаждения в воде и последующего изотермического отжига в течение 1—200 ч в интервале температур от 375 до 575 °С. Из рис. 39 видны следующие закономерности отпускной хрупкости. Охрупчивание наиболее велико после отжигов при 500—550 °С, повторный нагрев образцов до температуры >600 °С снижает хрупкость стали. Стали, быстро охлажденные в интервале температур 400—600 °С, не охрупчиваются, в то время как большие отливки и поковки, медленно охлаждаемые в этом интервале температур, могут охрупчиваться. Отпускную хрупкость такого рода часто называют обратимой хрупкостью, так как повторный нагрев до температуры >600 °С с быстрым охлаждением до комнатной температуры устраняет хрупкость.

На основе данных рис. 39, используя модифицированную теорию Гуттмана, может быть рассчитана сегрегация фосфора в стали,

как описано в разд. 4.4. Так, в работе [107], предполагая $\Delta G^0_{Ni} = 11{,}5$, $\Delta G^0_P = 44{,}0$, $\alpha'_{NiP} = 26{,}0$ кДж/моль, предсказано незначительное обогащение фосфором границ зерен при температурах отжига >525 °С. Понижение температуры до 475 °С резко увели-

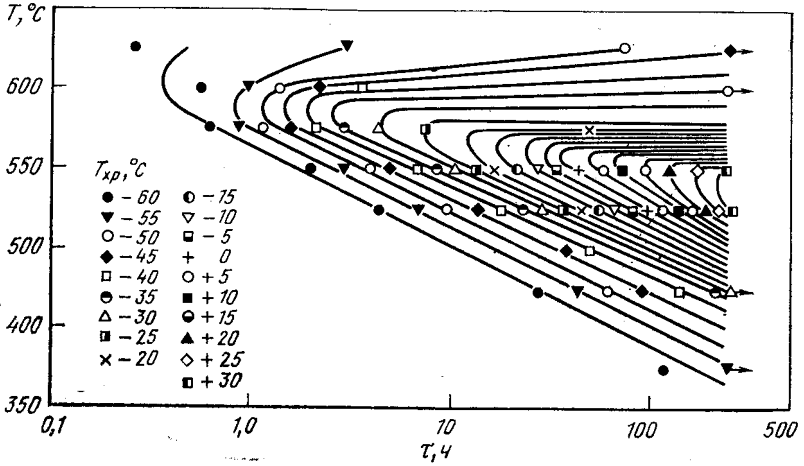


Рис. 39. Зависимость температуры хрупко-вязкого перехода $T_{хр}$ от температуры и времени отжига τ

чивает сегрегацию фосфора вплоть до предельных значений, соответствующих образованию сплошного монослоя атомов фосфора на границе. Принимая для коэффициента диффузии фосфора $D_P = 1{,}58 \cdot 10^{-4} \exp(-219\,000/RT)$ м²/с, можно рассчитать кон-

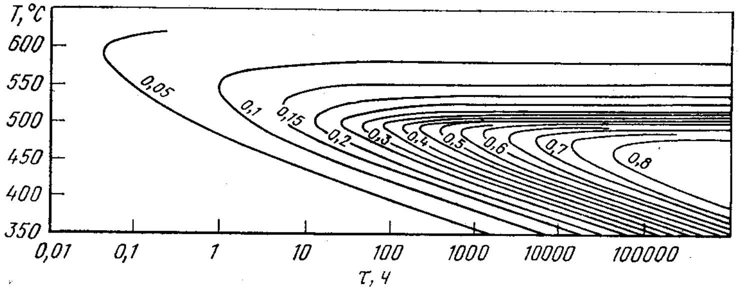


Рис. 40. Зависимость сегрегации фосфора в стали 3410 SAE от температуры и времени отжига [16]; цифры у кривых — величина сегрегации фосфора (например, при отжиге при 675 °С на границе скапливания 0,06 монослоя атомов фосфора) [109]

центрацию фосфора в зависимости от температуры и времени отпуска (рис. 40). Очевидна корреляция между кривыми для сегрегации фосфора (рис. 40) и температурой хрупко-вязкого перехода (рис. 39). Изменение температуры хрупко-вязкого пере-

хода составляет 275 °С при увеличении сегрегации фосфора на границе от нуля до одного монослоя.

В последнее время предложен альтернативный подход для объяснения отпускной хрупкости. Исследования сегрегации фосфора в чистом железе и в сплавах, содержащих 0,1 % С и 2,2 % Cr [25], показали, что сегрегация фосфора в чистом железе выше, чем обычно наблюдаемая в стали, и что углерод также скапливается на границах зерен, вытесняя оттуда фосфор и тем самым увеличивая когезию на границе зерна (см. 5.3). Действие добавок хрома заключается в образовании с углеродом карбидов, что понижает сегрегацию углерода на границе и, следовательно, увеличивает сегрегацию фосфора на них. Таким образом, хром в сталях увеличивает обогащение границ фосфором. Эта точка зрения поддержана в работе [11], где установлено, что легирующие элементы в стали с большим содержанием углерода (0,3 % С) не влияют на сегрегацию фосфора. Если эта модель корректна, то нижние ветви кривых на рис. 40 (температуры <450 °С) не изменяют своего положения при легировании, верхние части кривых должны подниматься из-за вытеснения фосфора углеродом, образующимся при растворении карбидов при температурах >500 °С. Этот эффект не наблюдается на рис. 39 и 40, так как хром связывает в карбиды углерода. В сталях с большим содержанием хрома и с малым количеством углерода такой процесс имеет место.

В сталях, содержащих молибден, возможно образование соединения $(FeMo)_3P$. Следовательно, в неотожженной стали, закаленной с температур $T > 850$ °С, сегрегация фосфора незначительна, и большая часть молибдена находится в состоянии твердого раствора. В зависимости от времени отжига в интервале температур 450—650 °С образуется большее или меньшее количество соединения молибдена с фосфором, что в соответствии с моделью Гуттмана будет приводить к снижению обогащения границ зерен фосфором из-за уменьшения скорости образования сегрегаций, которая в соответствии с уравнениями (37) и (38) зависит от концентрации фосфора в твердом растворе. В работе [33] показано, что 0,5 % Мо уменьшают коэффициент диффузии фосфора в железе на порядок в интервале температур 450—650 °С. Таким образом, при малых концентрациях молибден замедляет образование сегрегации фосфора.

При выдержке при температуре отпуска молибден образует с углеродом карбид Mo_2C, высвобождая при этом фосфор. Таким образом, уровень сегрегации фосфора через некоторое время достигает уровня сегрегации в сталях, не содержащих молибден [88]. Замедляющее действие присадок молибдена увеличивается с ростом содержания молибдена в стали; оптимальное его количество 0,4—0,7 %, превышение этого предела увеличивает отпускую хрупкость [23, 101, 144]. Добавки молибдена в сталь не только уменьшают сегрегацию фосфора, но и улучшают когезионные свойства границ зерен из-за сегрегации на них молибдена

[23]. При увеличении содержания молибдена интенсивно идет образование карбидов Mo_2C и при превышении 0,7 % улучшающие свойства молибденовых присадок исчезают.

6.4. ПРОЧИЕ ЭФФЕКТЫ МИКРОХИМИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Число теоретических и экспериментальных работ, посвященных влиянию микрохимии поверхностей раздела на механические, физические и химические свойства материалов, непрерывно увеличивается. Как видно из табл. 1, микрохимия поверхностей раздела играет важную роль в самых различных областях технологии материалов и их эксплуатации. Ниже будет кратко рассмотрено влияние микрохимии поверхностей раздела на свойства барьерных слоев, на хрупкое разрушение материалов при ползучести, на коррозию под напряжением, водородную хрупкость и окисление металлов.

6.4.1. Микрохимия барьерных слоев

Микрохимия поверхностей раздела влияет на массоперенос вдоль и поперек поверхностей раздела. Процессы данного рода имеют место при коалесценции или изменении формы микроструктурных составляющих (см. гл. 14), определяющихся легкостью проникновения атомов сквозь границу раздела, а также при адсорбции на свободной поверхности твердого тела, например при азотировании или карбюризации, определяющихся переходом атомов из газовой фазы в твердое тело.

Рассмотрим твердое тело, содержащее выделения второй фазы или частицы. При использовании такого материала при повышенных температурах частицы стремятся к укрупнению, так как это уменьшает общую энергию поверхности раздела частица—матрица в системе. Контролирующей стадией коалесценции является в обычных условиях объемная диффузия, однако в присутствии адсорбированных на поверхности раздела частица—матрица поверхностно-активных веществ контролирующей стадией может стать перенос атомов через границу раздела, что в свою очередь может привести к существенному замедлению коалесценции частиц.

Получены многочисленные свидетельства присутствия примесей на границах раздела частица—матрица. В работе [9] показано, что добавки 0,1 % Ca в сплав Al — 4 % Cu значительно замедляют кинетику образования выделений θ′-фазы при старении при 200 °C, определяемой по скорости роста среднего размера частиц со временем. Кроме того, измерения методом изотермической калориметрии показали значительное снижение поверхностной энергии границы раздела частица—матрица от 1530 до 250 Дж/м² при добавках кадмия. Подробно изучено влияние микродобавок на коалесценцию выделений γ-Fe_4N в азотированном железе. Микродобавки сурьмы, кислорода, фосфора и олова резко уменьшали скорость коалесценции нитрида. Влияние микродобавок олова исследовалось в работе [91], где показано, что увеличение содержания олова в азотированном железе до 0,2 % снижает на порядок скорость коалесценции нитридов по сравнению с чистым железом (рис. 41).

При рассмотрении влияния сегрегаций на скорость коалесценции используется основное уравнение теории коалесценции Лифшица—Слезова—Вагнера [83, 135] для контролируемого объемной диффузией роста частиц исходного размера r_0:

$$r^3 - r_0^3 = \frac{B_1 \gamma_i V^2 C_0 D_v}{RT}(t - t_0), \qquad (60)$$

где r — средний радиус частиц в момент времени $t - t_0$; γ_i — энергия поверхности раздела; V — молярный объем частиц; C_0 — молярная концентрация раствора в равновесии с частицей бесконечно большого радиуса; B_1 — параметр, зависящий от формы частицы. Сегрегация примеси на границе раздела частица—матрица сокращает γ_i на ~50 %. Однако в экспериментах по изучению коалесценции частиц наблюдалось значительно большее замедление коалесценции, которое не может быть объяснено только уменьшением энергии поверхности раздела. Наиболее вероятным механизмом замедления коалесценции может быть уменьшение скорости переноса атомов через границу раздела. В этом случае скорость коалесценции определяется уравнением

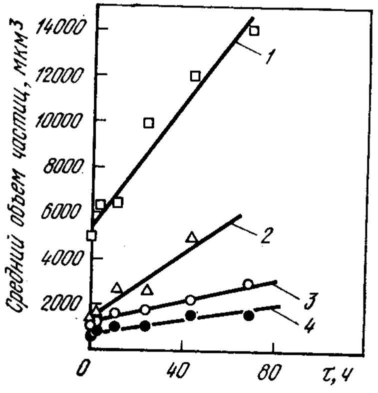


Рис. 41. Зависимость скорости коалесценции нитридов железа от объемного содержания олова при 370 °C. По оси ординат — средний объем частиц:
1 — чистое Fe; 2 — Fe с 0,049 % Sn; 3 — Fe с 0,092 % Sn; 4 — Fe с 0,193 Sn

$$r^2 - r_0^2 = \frac{B_2 \gamma_i V^2 C_0 Q}{RT}(t - t_0), \qquad (61)$$

где параметр Q определяет легкость переноса атомов через границу раздела. Как видно из уравнения (61), зависимость среднего размера частиц изменяется от $t^{1/3}$ при контроле процесса объемной диффузией до $t^{1/2}$ в случае, если лимитирующей стадией является реакция на поверхности раздела частица—матрица. В экспериментах по изучению коалесценции частиц трудно однозначно определить контролирующую стадию, так как разброс экспериментальных данных не позволяет сделать выбор между временными зависимостями $t^{1/3}$ и $t^{1/2}$. В работе [91] показано, что выбор между

механизмами, контролирующими коалесценцию, может быть сделан на основе анализа формы экспериментального распределения частиц по размерам и что данные на рис. 41 соответствуют контролю процесса реакцией на поверхности раздела.

Поверхностно-активные вещества, препятствующие коалесценции частиц нитридов в железе, способны также формировать барьерные слои на внешней поверхности и тем самым замедлять азотирование и карбюризацию. Как показано в работе [32], образование монослоя серы на поверхности замедляет азотирование и карбюризацию. Для этого типа процессов диффундирующие в твердое тело вещества присутствуют первоначально в газовой фазе в виде молекул CO_2, CH_4 и NH_3, и для проникновения углерода и азота вглубь твердого тела необходима диссоциация молекул на внешней поверхности твердого тела с образованием ионов углерода и азота. Примеси, скапливающиеся на поверхности, препятствуют диссоциации молекул на поверхности. Обратный процесс, удаление с поверхности сплавов железа углерода и азота, также зависит от состояния поверхности, адсорбция на поверхности примеси замедляет образование молекул на поверхности. Эффект замедления поверхностных процессов в присутствии примеси объясняется, по-видимому, каталитическим отравлением поверхности примесями.

6.4.2. Охрупчивание при ползучести

Как отмечалось ранее, образование сегрегаций увеличивает скорость образования пор на границах зерен, что ведет к уменьшению времени до разрушения при ползучести. Эти выводы справедливы, например, для хромомолибденванадиевых жаропрочных сталей, объемное содержание примесей в которых составляет, %: 0,017 P; 0,012 Sn; 0,003 Sb; 0,016 As; 0,120 Cu; 0,120 Ni. При сварке сталей этого класса и последующего отжига при 700 °C для снятия напряжений сегрегация примесей может привести к ее охрупчиванию. Наиболее вредными примесями, с этой точки зрения, являются Sn, Cu, As, Sb, P, их влияние на свойства стали убывает в соответствии с отношением 3 : 2,5 : 2 : 1 : 1 [82].

Рассмотрим поведение сталей этого класса в условиях эксплуатации, когда напряжения и температура невысоки, но время действия нагрузок велико, т. е. в условиях ползучести. Анализ существующих экспериментальных данных [113] позволяет отметить несколько эффектов. По-видимому, контролирующим механизмом является перенос материала или вакансий вдоль границ зерен к растущим порам. Для данной степени деформации высокая плотность пор малого размера предпочтительнее, чем низкая плотность крупных пор. Это условие выполняется либо при высокой скорости зарождения пор, на которую влияет сегрегация примеси на границе раздела пора—матрица, либо при малой скорости роста пор.

В работе [121] для описания этих эффектов предложено соотношение

$$\varepsilon_r = \frac{0{,}65}{d}\left[\frac{2\pi D_b\,\delta\sigma\Omega}{NkT}\right], \qquad (62)$$

где ε_r — деформация; d — средний размер зерна; D_b — коэффициент зернограничной диффузии; N — скорость зарождения пор; остальные параметры определены ранее.

Регрессивный анализ влияния примесей на вязкость при разрушении хромомолибденванадиевой стали при долговременной ползучести при 550 °C показал уменьшение вязкости с увеличением содержания примесей (рис. 42). Зависимость вязкости при разрушении описывается соотношением

$$\text{Снижение вязкости} \sim$$

$$\sim 1{,}5P + 0{,}36Cu + 1{,}6Sn + + 1{,}2S, \qquad (63)$$

где символ элемента обозначает объемную концентрацию данного элемента. Относительный вклад примесей в изменение вязкости уменьшается в последовательности Cu, P, Sn, S с отношением 2,5 : 1,5 : 1 : 1.

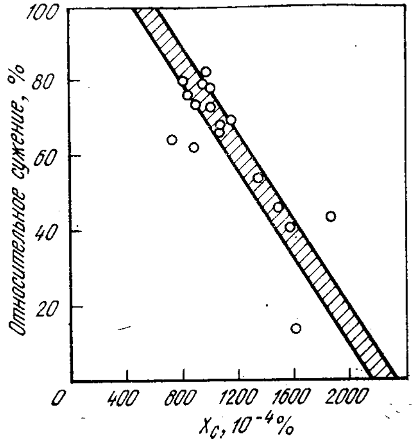


Рис. 42. Регрессионный анализ ползучести хромомолибденванадиевой стали в зависимости от общего содержания примесей X_C = 1,5P + 1,2S + 0,36Cu + 1,6Sn [113]

Относительное влияние примесей в хромомолибденванадиевой стали на вязкость при ползучести и на охрупчивание при отжиге неодинаково, хотя оба процесса определяются зарождением и ростом пор на границах зерен, влияние примесей зависит от величины и скорости образования сегрегаций на поверхности раздела и, следовательно, от скорости деформации материала.

6.4.3. Межкристаллитная коррозия под напряжением

Изучение микрохимии поверхностей раздела и когезии на границах позволяет объяснить различные формы межкристаллитного разрушения при одновременном действии механических напряжений и агрессивной среды. Так, чистое железо не разрушается при воздействии в определенных пределах механических нагрузок в агрессивной среде в виде нитратов, однако в углеродистых сталях в аналогичных условиях интенсивно происходит межкристаллитная коррозия. Многочисленные эксперименты по изучению влияния легирующих элементов, таких как углерод, алюминий,

хром, на межкристаллитную коррозию не дали единой картины их воздействия на свойства материала.

В работе [80] исследовали образцы, приготовленные из высокочистой углеродистой стали, каждый образец содержал только один тип примеси на уровне, соответствующем количеству этой примеси в промышленных сплавах. Содержание примеси в каждом случае соответствовало замещению атомами примеси на границах зерен 20 % мест в моноатомном слое. Образцы деформировались

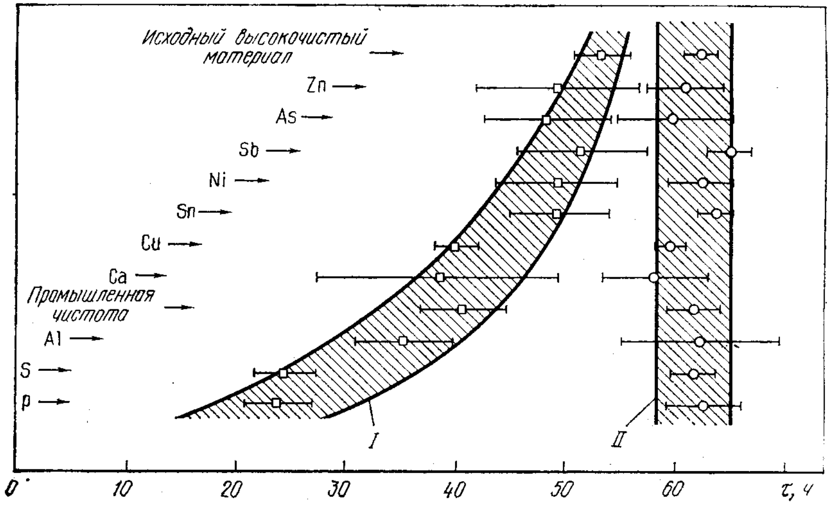


Рис. 43. Время до разрушения образцов углеродистой стали, содержащих фиксированное количество примеси (указаны слева на рисунке), деформируемых с постоянной скоростью в растворе нитрата аммония (область I). Результаты испытания контрольных образцов, деформированных в нейтральной среде (парафин), представлены в правой части рисунка (область II) [80]

с постоянной скоростью до их разрушения в специальных ячейках, содержащих нитрат аммония. Контрольные образцы деформировались в нейтральном растворе. Как видно из рис. 43, каждый образец, деформировавшийся в агрессивной среде, имел меньшее время до разрушения по сравнению с образцами, деформированными в нейтральной среде (парафине). Разрушение образцов, испытывавшихся в агрессивной среде, всегда было хрупким межкристаллитным, излом контрольных образцов был вязким. Как видно из рис. 43, агрессивная среда уменьшает время до разрушения при прочих равных условиях. Разница времен до разрушения в агрессивной среде и в нейтральном растворе ΔR может быть мерой влияния окружающей среды на сопротивление стали разрушению:

$$\Delta R = 20P + 1{,}9Cu + 1{,}0Sn + 0{,}9\ (\text{прочие}). \qquad (64)$$

Символы элементов обозначают объемную концентрацию данного элемента в массовых процентах. Следует отметить, что в промышленных сталях Ca, S, Al присутствуют в виде выделений. Для улучшения коррозионной стойкости углеродистой стали, как видно из рис. 43, необходимо удаление из нее примеси фосфора, наиболее сильно влияющего на коррозионную стойкость стали.

Хотя детальный механизм влияния примесей на коррозионную стойкость еще не выяснен, объяснение этого эффекта может быть дано в рамках модели растворения, согласно которой в первую очередь агрессивная среда воздействует на границу зерна, растворяя ее. Движущей силой этого процесса является отличие электрохимического потенциала обогащенной примесями границы от потенциала остального материала. В окислительной среде, какой является водный раствор нитрата аммония, движущей силой растворения является разность электрохимического потенциала матрицы и адсорбированного вещества, приводящая к образованию электрохимической ячейки. Таким образом, примеси, электроположительные по отношению к железу, будут растворяться быстрее и трещина при разрушении будет распространяться по границе зерна. Кроме того, при сегрегации на границе, электроотрицательной по отношению к железу примеси будут интенсивно растворяться ближайшие к границе области, разрушение будет происходить по-прежнему вдоль зерен, но с некоторыми особенностями излома.

6.4.4. Водородная хрупкость

Как установлено в последнее время, на межкристаллитное разрушение при насыщении материала водородом влияет микрохимия границы зерна. Так, в работе [78] показано, что проникновение водорода вдоль границ зерен ускоряется при присутствии на границах примесей, имеющих большую энергию связи с водородом. Такие элементы как P, S, As и Sb, адсорбировавшиеся на границах зерен в стали, имеют бóльшую энергию связи с водородом, чем с железом. Действие примесей, обогащающих границу зерна, заключается в том, что вероятность адсорбции молекулы водорода на границе увеличивается из-за большей энергии связи водорода с атомами примеси, чем железом, поэтому концентрация водорода в материале на границах зерен и вблизи их выше, чем в объеме. Так как водородная хрупкость металлов объясняется присутствием водорода вблизи вершины трещины, то примеси, увеличивающие концентрацию водорода на границах, будут увеличивать вероятность хрупкого разрушения по границам зерен.

6.4.5. Замедление окисления поверхности сплавов

В некоторых сплавах, обычно содержащих алюминий, поверхностное окисление может быть замедлено добавками в сплав элементов, уменьшающих скорость роста оксида и улучшающих

адгезию на границе раздела металл—оксид. Разнообразные механизмы, замедляющие поверхностное окисление металлов, рассмотрены в работе [140]. Одной из причин замедления окисления может быть сегрегация примесей на границе раздела, замедляющая массоперенос вдоль границы. В работе [10] по исследованию окисления эвтектического композита γ-γ'-Cr_2C_2, содержащего небольшие добавки иттрия, установлено, что иттрий замедляет окисление при 1100 °С из-за обогащения иттрием границы раздела металл—оксид, что установлено методом Оже-электронной спектроскопии. Кроме воздействия на кинетику окисления из-за обогащения границ зерен, сегрегация примеси на поверхности раздела приводит к образованию барьерного слоя на границе металл—оксид и увеличивает адгезию оксида алюминия, входящего в состав оксидного слоя, к металлической подложке и препятствует поэтому отслоению оксидного слоя.

Третьим эффектом, замедляющим высокотемпературную коррозию, является скопление примесей на внешней поверхности, на границе раздела оксид—газовая фаза. Так, присутствие бора в газовой фазе увеличивает стойкость хромистых сталей против окисления. В работе [79] методом Оже-электронной спектроскопии показано, что бор присутствует только на внешней поверхности раздела оксид—газовая фаза и эта поверхность, кроме того, обогащена хромом. Механизм замедления окисления в этом случае аналогичен обсуждавшемуся в разд. 6.4.1. Предполагается, что образование связей О—В—О на внешней поверхности оксидного слоя препятствует переносу ионов кислорода в решетке, таким образом образует пленку, которая позволяет медленно диффундирующим атомам достичь внешней поверхности.

7. РОЛЬ МИКРОХИМИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА В РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ СПЛАВОВ

Создание новых сплавов основывается практически на всех разделах физического материаловедения, включающих термохимию фазовых равновесий, теорию дефектов в кристаллах, теорию разрушения, окисление и коррозию металлов и сплавов и т. д.

Для разработки новых сплавов важны следующие аспекты: 1) идентификация примесей, вредных или полезных; 2) описание механизма их влияния на основные свойства материала; 3) определение уровня обогащения границ раздела, влияющего на свойства материала.

Так, исследование замедления массопереноса по границам зерен или увеличения когезии на границах раздела позволяет указать элементы, улучшающие сопротивление окислению или уменьшающие скорость диффузионной ползучести. Определенные элементы могут затруднять спекание материала из-за стабилизации мелкозернистой структуры. В работе [139] продемонстрировано, что прочность и пластичность сплава Pt—Rh—W при комнатной температуре может быть увеличена добавкой 0,0075 % В, который обогащает границы зерен.

В случае, если примеси оказывают вредное влияние на свойства сплава, очевидно, что в процессе производства таких сплавов необходимо добиваться или их полного удаления, или поддержания на возможно низком уровне.

Идентификация вредных примесей и определение предельного их содержания в объеме материала, не ухудшающего значительно свойства сплава, составляет цель большинства исследовательских работ. Выводы работ обычно оформляются в виде соотношения между содержанием примеси в объеме и основным свойством, например типа соотношения (64) для коррозионного растрескивания под напряжением, или выражения (63) для ползучести. Это позволяет при тщательном контроле состава сплава обеспечить наилучшие свойства при его эксплуатации.

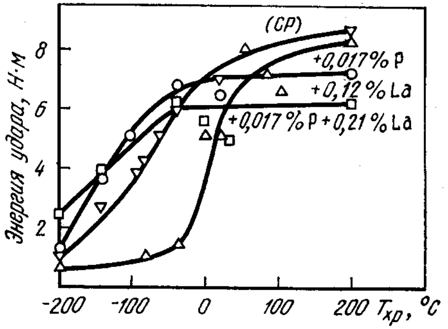


Рис. 44. Зависимость температуры хрупко-вязкого перехода при ударных испытаниях от содержания фосфора и лантана в сплаве [110]

В предыдущих разделах рассмотрен ряд работ (см. например, [62]), описывающих методики контроля влияния вредных примесей, заключающиеся в учете конкуренции адсорбирующихся примесей, во введении примесей, улучшающих данное свойство материала, в понижении концентрации вредных примесей на границе раздела путем увеличения площади поверхностей раздела, например измельчением зерна в сплавах, в замедлении кинетики сегрегации вредных примесей и т. д. Так, в работе [110] продемонстрировано, что отпускная хрупкость, возникающая из-за присутствия фосфора и олова в хромомолибденовых сталях и сталях, содержащих кроме этого Ni и V, может быть уменьшена присадками лантана и церия в определенных дозах. Выбор лантана и церия базируется на их способности образовывать с фосфором и оловом выделения и тем самым уменьшать их концентрацию в объеме. Оптимальное количество лантана, требуемое для компенсации охрупчивающего эффекта фосфора и олова, определяется выражением

$$La = 8{,}7S + 2{,}3Sn + 4{,}5P, \qquad (65)$$

где символы элементов обозначают их объемную концентрацию в массовых процентах. На рис. 44 показана температура хрупко-вязкого перехода при содержании в хромомолибденовой стали

фосфора на уровне 0,017 % и ее понижение до уровня высокочистого сплава с помощью добавок лантана.

По мере расширения использования металлолома все большее значение при производстве сплавов приобретает учет влияния на свойства сплава примесей, попадающих из металлолома, таких, например, как олово. В большинстве случаев глубокая очистка сплавов от таких случайных примесей или невозможна [55] или экономически нецелесообразна. Однако существенные изменения физических и механических свойств сплавов, полученных с использованием вторичного сырья, требуют тщательного изучения влияния примесей на технологические свойства и поиска путей уменьшения влияния вредных примесей.

В более отдаленной перспективе разработка составов новых сплавов должна проводиться таким образом, чтобы повторное использование этого сплава после окончания срока службы изготовленного из него изделия не вызывало введения вредных веществ при металлургическом производстве сплавов следующего поколения.

Примером может служить производство высокоуглеродистой стали из металлолома, содержащего олово и медь. Примеси этих элементов увеличивают коррозионную стойкость этой стали. Поэтому такие стали, хотя имеющие худшие механические свойства по сравнению с чистой высокоуглеродистой сталью, могут быть использованы в тех условиях, когда требуется повышенная коррозионная стойкость.

Таким образом, при конструировании сплавов необходимо учитывать возможность их совместного использования в качестве сырья для сплавов следующего поколения. Исследования микрохимии поверхностей раздела являются основой для разработки составов сплавов, позволяющих их повторно использовать в качестве сырья в металлургическом производстве, что в конечном итоге повышает надежность сплавов последующего поколения при эксплуатации.

Глава 6. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

Д. Г. Петтифор (*D. G. Pettifor* — Department of Mathematics Imperial College of Science and Technology, London, U. K.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Объемные свойства металла непосредственно зависят от связей между составляющими его атомами на микроскопическом уровне. Поэтому для того, чтобы стало возможным фундаментальное описание металлов и сплавов, необходимо понять поведение валентных электронов, которые связывают атомы между собой. Однако теория, которая описывает электроны в металлах, формулируется в рамках представлений, весьма отличающихся от нашего повседневного опыта, поскольку макроскопический мир электронов управляется квантовой механикой, а не более привычной классической механикой Ньютона. Вместо решения Ньютоновских уравнений движения, теоретик, занимающийся физикой твердого тела, решает уравнение Шредингера:

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + v(\vec{r})]\,\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \qquad (1)$$

где $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$; m — электронная масса; $\hbar$ — обязательная постоянная Планка (деленная на 2π); $-(\hbar^2/2m)\nabla^2$ — кинетическая энергия; $v(\vec{r})$ — потенциал, который чувствует электрон, имеющий полную энергию E; $\psi(\vec{r})$ — волновая функция электрона, при этом $|\psi(\vec{r})|^2$ представляет собой плотность вероятности нахождения электрона в некоторой точке $\vec{r} = (x, y, z)$. Сила уравнения Шредингера иллюстрируется решением уравнения (1) для случая отдельного атома водорода. Обнаружено, что решения существуют только, если волновая функция ψ характеризуется тремя определенными квантовыми числами n, l и m смысл которых обсуждался в начале предыдущей главы. Четвертое квантовое число m_s, представляющее собой спин электрона, получается из релятивистского обобщения уравнения Шредингера. Таким образом, существование различных орбитальных оболочек и, следовательно, химия периодической таблицы естественно вытекает из квантовой механики через уравнение Шредингера.

Вигнер и Зейц [144] были первыми, кто применил уравнение Шредингера к проблемам связи в металлах. В своей классической работе они изучали образование связи в одновалентном натрии и получили энергию когезии, равновесную постоянную решетки и объемный модуль упругости в пределах 10 % от экспериментальных значений. Однако прошло еще почти пятьдесят лет, прежде чем такая же точность была достигнута для *поливалентных* металлов. Тогда как Вигнер и Зейц [144] могли предположить, что единственный валентный электрон на атоме натрия чувствует лишь потенциал остова иона, в поливалентном металле этот электрон будет также чувствовать сильное кулоновское отталкивание от других валентных электронов, находящихся вблизи него.

Таким образом, проблема становится намного более сложной. Во-первых, потенциал $v(\vec{r})$ должен рассчитываться самосогласованно, поскольку $v(\vec{r})$ теперь зависит от кулоновского поля валентных электронов, чьи волновые функции и, следовательно, средние распределения заряда сами зависят от $v(\vec{r})$ через уравнение (1). Во-вторых, чтобы получить связь, необходимо выйти за рамки среднего самосогласованного поля приближения Хартри и включить корреляцию между электронами. Как указано в гл. 7, разд. 1, принцип запрета Паули удерживает электроны с *параллельными* спинами в отдалении друг от друга, уменьшая, следовательно, их взаимное кулоновское отталкивание и понижая энергию на величину, называемую энергией обмена. Эти *статистические корреляции* описываются приближением Хартри—Фока. Кроме того, существуют еще динамические корреляции между электронами с антипараллельными спинами, которые понижают энергию системы на величину, называемую *энергией корреляции*.

В течение последних десяти лет большой шаг вперед в физике твердого тела был сделан в связи с осознанием того, что эти очень сложные обменные и корреляционные эффекты могут быть достаточно точно промоделированы добавлением простого локального обменного корреляционного потенциала $v_{xc}(\vec{r})$ к обычному кулоновскому потенциалу Хартри в уравнении (1). Получающиеся так называемые уравнения *функционала локальной плотности* (ФЛП) [59, 74] показали, что они дают удивительно хорошее описание энергетики атомов, молекул и твердых тел [40, 45, 91]. Успех схемы ФЛП проиллюстрирован на рис. 1 результатами Моруцци и др. [91] для когезивных свойств элементарных переходных металлов $3d$ и $4d$ рядов. Видно, что для немагнитного $4d$ ряда равновесный радиус Вигнера—Зейца (или постоянная решетки), энергия когезии и мо-

дуль объемного сжатия даются с точностью лучше 10%. Большие отклонения постоянной решетки и модуля объемного сжатия, наблюдавшиеся для 3*d* ряда, связаны с наличием *магнетизма* и устраняются обобщением теории ФЛП с включением спиновой поляризации [66]. Необходимо особо отметить, что в теории

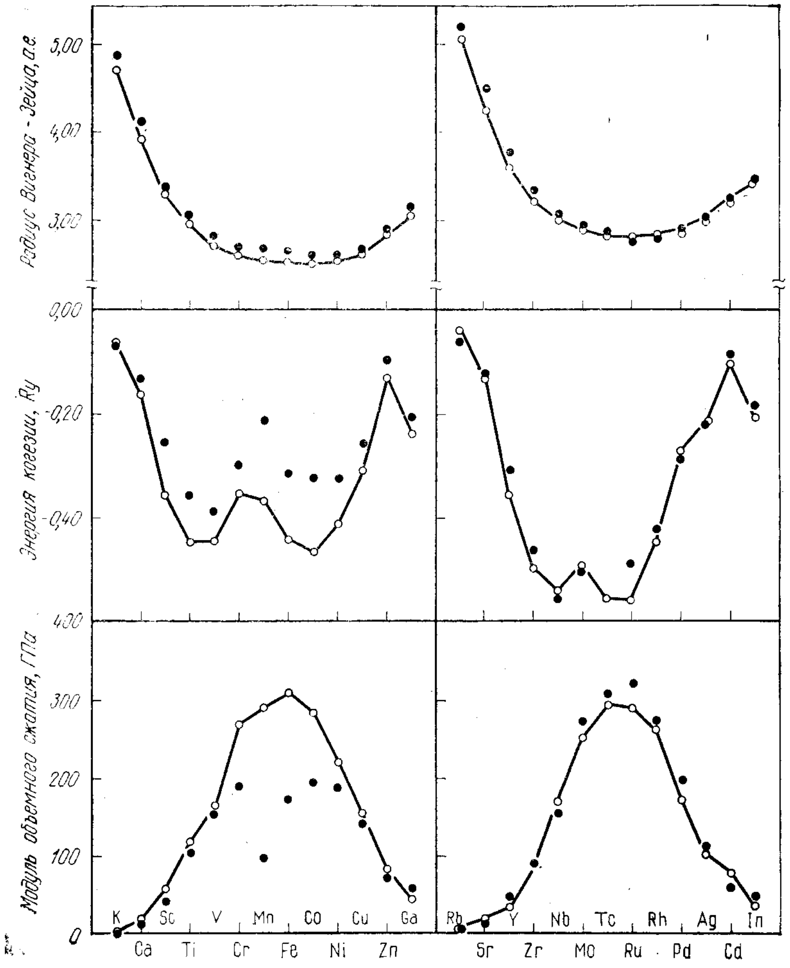


Рис. 1. Равновесные радиусы Вигнера—Зайца, энергии когезии и модули объемного расширения 3*d* и 4*d* переходных рядов. Экспериментальные значения указаны крестиками, а рассчитанные по теории ФЛП — соединенными между собой точками [91]

нет произвольных параметров, вводятся только ядерный заряд и кристаллическая структура.

Этот успех теории ФЛП в описании связи между атомами позволяет интерпретацию результатов в рамках одной зоны, так как движение данного электрона определяется одноэлектронным уравнением Шредингера (1). Хорошо известно, что энергетические уровни E свободного атома расширяются в зоны состояний, когда атомы сближаются при образовании твердого тела. В этой

главе обсуждается природа этих энергетических зон в простых и переходных металлах, а также бинарных сплавах, объясняющая микроскопическую причину сил притяжения и отталкивания в металлической связи. В разд. 2.1 мы начинаем с детального описания составляющих атомов, так как мы увидим, что многие объемные свойства связаны с относительным положением уровней энергии атома и размером ионного остова. Далее иллюстрируется образование связей на примере двухатомной молекулы (см. 2.2) и приводится основной принцип образования связей в твердых телах (см. 2.3). Затем, в разд. 3 и 4 обсуждается природа зон в простых и переходных металлах, причем первые рассматриваются в приближении почти свободных электронов, а последние в приближении сильной связи. В разд. 5 известное поведение энергетических зон используется для построения микроскопической картины металлических связей, которая ответственная за когезийные свойства элементарных металлов, представленных на рис. 1. Структурная стабильность как элементарных металлов, так и бинарных AB материалов обсуждается в разд. 6, а в разд. 7 идеи металлической связи распространяются на обсуждение теплоты образования ΔH бинарных сплавов. Наконец, в разд. 8 представлена зонная модель магнетизма, которая объясняет антиферромагнетизм Cr и Mn и ферромагнетизм Fe, Co и Ni из числа 3*d* ряда переходных металлов.

2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗОН

2.1. СОСТАВЛЯЮЩИЕ АТОМЫ

Сотня основных строительных кирпичей природы, помещенных в рамки периодической системы элементов, создают вещества, имеющие широкий спектр разнообразных физических свойств. Это разнообразие отражает существенную уникальность каждого элемента периодической системы. Например, несмотря на то, что медь, серебро и золото находятся в одной группе благородных металлов, никто, за исключением, возможно, теоретиков, не рискнул бы считать их одинаковыми. В этом разделе различия между элементами определяются количественно при обсуждении поведения уровней энергии и радиусов атомов.

Структура периодической системы элементов получается в результате заполнения различных орбитальных оболочек электронами, как указывалось в предыдущей главе. Химическое поведение данного атома диктуется как *числом*, так и характером *углового момента* электронов во внешних частично заполненных оболочках. (Мы будем называть такие электроны *валентными* в противоположность к *внутренним* электронам заполненных оболочек. Характер углового момента определяется орбитальным квантовым числом l, тогда как величина полного орбитального углового момента L дается квантовой теорией в виде

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \qquad (2)$$

где l = 0, 1, 2, ... Электрон свободного атома может, таким образом, принимать только дискретные значения углового момента (т. е. 0, $\hbar\sqrt{2}$, $\hbar\sqrt{6}$, ...) в противоположность классической частице, которая имеет непрерывный спектр. Однако, как и в классическом случае, угловой момент сохраняется, поскольку электрон движется в центрально симметричном потенциале свободного

атома. Электроны с орбитальными квантовыми числами $l = 0$, 1, 2 и 3 называют *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронами соответственно (по старой терминологии резких — sharp, основных — principal, диффузных — diffuse и тонких — fine спектроскопических линий).

Угловой момент является вектором. Поэтому кроме величины L орбитального углового момента $\vec{L}$, электронное состояние характеризуется также компонентами углового момента. В квантовой теории компонента в данном направлении (скажем, вдоль оси z, выделенной экспериментально направлением очень слабого внешнего магнитного поля) квантуется и дается в виде

$$L_z = m\hbar, \qquad (3)$$

где магнитное квантовое число m принимает $(2l + 1)$ значений: 0, $\pm 1 \ldots$, $\pm (l - 1)$, $\pm l$. Так как энергия электрона не может зависеть от направления углового момента в сферически симметричном потенциале, эти $(2l + 1)$ состояний имеют одинаковую энергию, говорят, что они *вырождены*. Если допустить еще одно квантовое число m_s, которое может принимать два значения (соответственно для электронов со спином вверх ↑ и вниз ↓), каждое l состояние будет $2(2l+1)$-кратно вырождено. Таким образом, *s*-оболочка может содержать 2 электрона, *p*-оболочка — 6, *d*-оболочка — 10 и *f*-оболочка — 14 электронов (см. гл. 7, разд. 1).

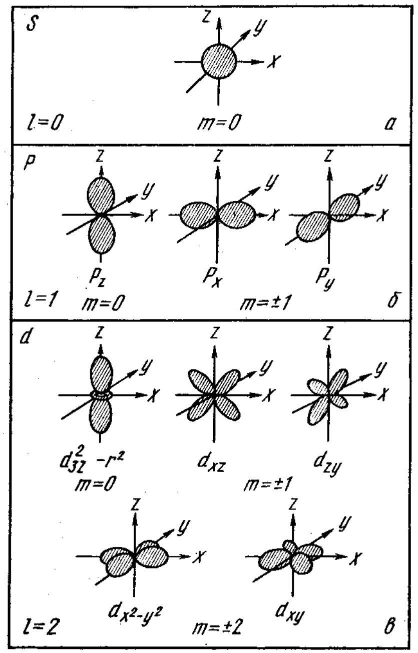


Рис. 2. Облака вероятности (*а*—*в*), соответствующие *s*-, *p*- и *d*-орбиталям соответственно

Состояние углового момента электрона определяет угловую зависимость волновой функции ψ и, следовательно, угловую зависимость плотности вероятности $|\psi|^2$. Известно, что *s* состояние имеет нулевой орбитальный угловой момент, отвечающий сферически симметричной плотности вероятности, которая схематически показана на рис. 2, *а*; *p* состояние, соответствующее $l = 1$ и $m = 0$, имеет угловую вариацию, задаваемую $\cos\theta$, где θ — полярный угол. Так как прямоугольные координаты (x, y, z) можно связать со сферическими полярными координатами (r, θ, φ), в частности, $z = r\cos\theta$, то обычно состояние $l = 1$, $m = 0$ называют p_z-орбиталь. Его облако вероятности иллюстрирует левая диаграмма на рис. 2, *б*. Видно, что оно имеет лепестки, расположенные вдоль оси z, по направлению которой располагается максимум вероятности нахождения электрона ($\cos^2\theta = 1$ для $\theta = 0, \pi$). Кроме того, вероятность нахождения электрона в плоскости x — y равна нулю ($\cos^2\theta = 0$ для $\theta = \pi/2$). Так как часто имеем дело с атомами в *кубическом* окружении, в котором все три декартовы координаты эквивалентны (например, г. ц. к. или о. ц. к. кристаллы), образуем p_x- и p_y-орбитали, беря линейные комбинации двух оставшихся состояний, отвечающих $m = \pm 1$. Они показаны на рис. 2, *б*. Облака вероятности пяти *d*-орбиталей, соответствующих $l = 2$ показаны на рис. 2, *в*. Из рис. 2 можно ожидать, что природа связей между атомами будет сильно зависеть от характера углового момента валентных электронов атомов (см. 2.2).

Исторически, именно дискретные линии атомных спектров и их упорядочение в соответствии с формулой Бальмера привели Бора к постулированию его знаменитой модели атома водорода, из которой он вывел, что энергетические уровни даются в виде

$$E_n = -\left(me^4/32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2\right)/n^2, \qquad (4)$$

где e — величина заряда электрона; ε_0 — проницательность вакуума; n — положительное целое число. Соответствующие радиусы так называемых стационарных орбит даются как

$$a_n = (4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2)\, n^2. \qquad (5)$$

Подставляя в уравнение (4) и (5) значения в системе СИ: $m = 9{,}1096\cdot 10^{-31}$ кг; $e = 1{,}6022\cdot 10^{-19}$ Кл; $4\pi\varepsilon_0 c^2 = 10^7$; $c = 2{,}9979\cdot 10^8$ м/с; $\hbar = 1{,}0546\cdot 10^{-34}$ Дж·с, получим

$$E_n = -2{,}1799\cdot 10^{-18}/n^2, \text{ Дж}; \qquad (6)$$

$$a_n = (5{,}2918\cdot 10^{-11})\, n^2, \text{ м}. \qquad (7)$$

Основное состояние атома водорода, которое соответствует $n = 1$, имеет, следовательно, энергию $2{,}18\cdot 10^{-18}$ Дж и радиус Боровской орбиты $0{,}529\cdot 10^{-10}$ м. Из-за малой величины энергии в единицах СИ физики, занимающиеся твердым телом, работают обычно с *атомными единицами*, в которых единица энергии — Ридберг (Ry), а единица длины — атомная единица (а. е.). Первая представляет собой энергию основного состояния атома водорода, последняя является первым Боровским радиусом. Таким образом, в атомных единицах

$$E_n = -n^{-2}, \qquad (8)$$

$$a_n = n^2. \qquad (9)$$

Из уравнений (4), (5), (8) и (9) следует, что в атомных единицах $\hbar^2/2m = 1$. Другой часто используемой единицей является электронвольт, при этом 1 Ry = 13,6 эВ. В этой главе электронные уровни энергии E будут даны в электронвольтах или в ридбергах, а полные энергии — в электронвольтах или ридбергах на атом.

Переход к другим единицам можно осуществить, используя связь 1 mRy/атом = 0,314 ккал/моль = 1,32 КДж/моль. Шкалы длины будут даны в атомных единицах или ангстремах, при этом 1 а. е. = 0,529 Å.

Решение уравнения Шредингера (1) для атома водорода приводит прямо к Боровскому выражению (4) для энергетических линий E_n, где n определяется как главное квантовое число. Для частного случая атома водорода, когда потенциал $v(\vec{r})$ изменяется обратно пропорционально расстоянию r до ядра, уровни энергии не зависят от квантовых чисел углового момента l и m. На рис. 3 показаны уровни энергии атомного водорода, даваемые уравнением (8), где использован тот результат квантовой теории, что для данного n орбитальное квантовое число l должно быть таким, чтобы $0 \leqslant l \leqslant (n-1)$. Полное вырождение каждой орбитали, включая спиновое, т. е. $2(2l+1)$, дано внизу рисунка и отвечает структуре периодической таблицы, обсуждающейся в следующей главе.

Рис. 3. Энергетические уровни атомного водорода

На практике диаграмма энергетических уровней элементов, кроме водорода, отличается от показанной на рис. 3, поскольку наличие более одного электрона около ядра приводит к потенциалу $v(r)$, который изменяется уже не пропорционально расстоянию.

Поэтому снимается вырождение состояний с одним и тем же главным квантовым числом n, но разными орбитальными квантовыми числами l. Это иллюстрируется рис. 4, из которого видно, например, что $2s$-уровень элементов второго ряда, от B до Ne, лежит существенно ниже соответствующего $2p$-уровня. Эти атомные уровни энергии взяты из таблиц, составленных Германом и Скиллманом [56], решившими уравнение Шредингера (1) самосогласованно для всех элементов периодической таблицы.

По данным рис. 4 можно отметить несколько важных особенностей, к которым мы еще вернемся в этой главе. Во-первых, валентные энергетические уровни изменяются линейно с номером элемента в каждом периоде. С возрастанием заряда ядра Ze связь электронов с ядром усиливается. Однако изменение положения уровней не пропорционально Z^2, что было бы верно для уровней энергии водородного иона с зарядом Ze. Присутствие нескольких

валентных электронов приводит к наблюдаемому линейному изменению.

Во-вторых, связь валентных s- и p-уровней энергий ослабляется по мере смещения вниз в данной группе, как и следует ожидать из водородных энергетических уровней, показанных на рис. 3. Но из этого правила существует исключение: $4s$-уровень пересекает $3s$-уровень и опускается ниже него у элементов слева от группы VB. Это является прямым следствием наличия занятой $3d$-оболочки (ср. табл. 2 гл. 7), электроны которой не полностью

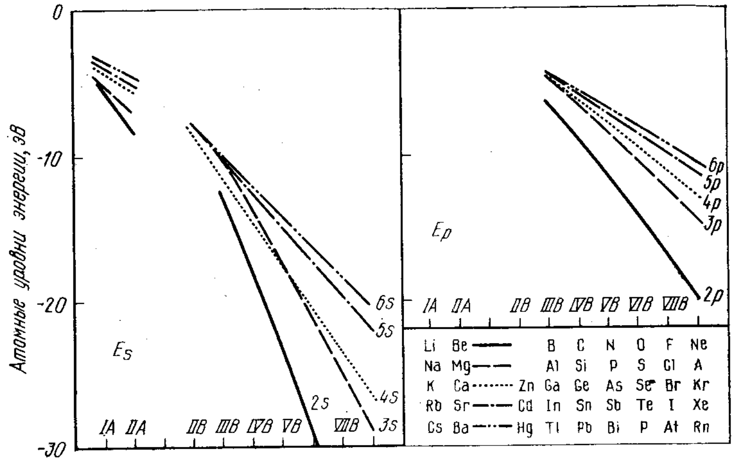


Рис. 4. Валентные s- и p-уровни энергий

экранируют ядро от валентных $4s$-электронов, так что на последние действует более сильный притягивающий потенциал, чем на $3s$-электроны в элементах предыдущего ряда. Как будет показано в разд. 6.2, такое обращение ожидаемого упорядочения валентных s-уровней энергий отражается на структурных свойствах бинарных AB составов, содержащих элементы IIIB группы.

В-третьих, ясно, что разница энергий $E_p - E_s$ уменьшается при переходе от инертных газов к щелочным металлам, справа налево в данном периоде. Это будет сильно влиять на природу энергетических зон и объемные связи, так как, если разница энергий мала, s- и p-электроны будут гибридизоваться, чтобы образовались общие sp-зоны.

На рис. 5 приведены валентные s- и d-уровни энергий в рядах $3d$ и $4d$ переходных металлов по Герману и Скиллману [56]. Уровни энергии соответствуют атомной конфигурации $d^{N-1}s$, где N — полное число валентных электронов, поскольку эта конфигурация является ближайшей к конфигурации массивного металла. И здесь имеется несколько важных особенностей. Во-пер-

вых, мы видим, что энергия изменяется *линейно* с номером элемента в ряду переходных металлов, так как здесь d-оболочка последовательно заполняется электронами. Однако по достижении IB группы благородных металлов d-оболочка имеет полное заполнение из 10 электронов, так что любое последующее увеличение атомного номера Z добавляет новые валентные электроны во внешнюю sp-оболочку и быстро снижает d-энергию. Это иллюстрируется изменением наклона прямых на рис. 5.

Во-вторых, тогда как энергия связи валентного s-уровня несколько уменьшается [1] при смещении вниз по данной группе, энергия связи $4d$-уровня становится больше по сравнению с $3d$-уровнем при удалении от начала ряда переходных металлов. Такое поведение, оказывается, связано со взаимным кулоновским отталкиванием между отрицательно заряженными валентными электронами. Так как $3d$-орбитали гораздо более компактны, чем $4d$-орбитали, то добавление электронов в $3d$-оболочку приводит к более быстрому увеличению энергии отталкивания, чем в $4d$-оболочке. На рис. 5 не приведены $5d$- и $6s$-уровни энергии, поскольку для тяжелых атомов становятся важными *релятивистские* эффекты, которые не учтены в уравнении Шредингера (1). Релятивистские поправки обсуждаются в гл. 7.

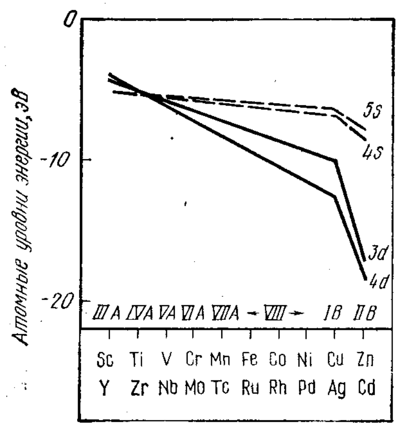


Рис. 5. Валентные s- и d-уровни энергий в $3d$ и $4d$ рядах переходных металлов

В-третьих, поскольку $E_s—E_d$ составляет для меди ~ 3 эВ, а для серебра 6 эВ, то не удивительно, что благородные металлы проявляют различные физические характеристики.

Понятие, которое часто используется в физическом металловедении при обсуждении и классификации свойств, это понятие *атомного размера*. Микроскопическое описание атома, которое можно получить с помощью квантовой механики, должно давать некую меру этой величины. Мы видели, что квантовая механика заменяет стационарные Боровские *орбиты* радиуса a_n на орбитали, которые не локализованы на фиксированном радиусе, а «размазаны» в облака вероятности, описываемые $|\psi|^2$. Угловая зависимость этих облаков вероятности была показана на рис. 2. Теперь мы обсудим их радиальную зависимость.

[1] Имеется в виду уменьшение абсолютной величины отрицательной энергии связи. *Прим. пер.*

Решение уравнений Шредингера для центрального сферически симметричного потенциала может быть записана в разделенном виде:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \tag{10}$$

где r, θ и φ — сферические полярные координаты. Как и ожидалось, угловое распределение зависит только от квантовых чисел углового момента l и m; функции $Y_l^m(\theta, \varphi)$ — так называемые *сферические гармоники* (см. например, [121]); Y_0^0 — константа; Y_l^0 — пропорциональна $\cos\theta$. Радиальная функция $R_{nl}(r)$ зависит от главного n и орбитального l квантовых чисел и поэтому изменяется с уровнем энергии E_{nl}. Для атома водорода первые радиальные функции (в атомных единицах):

$$R_{1s}(r) = 2e^{-r}, \tag{11}$$

$$R_{2s}(r) = 1/\sqrt{2}\,(1 - 1/2\,r)\,e^{-r/2}, \tag{12}$$

$$R_{2p}(r) = 1/\sqrt{24}\, r e^{-r/2}. \tag{13}$$

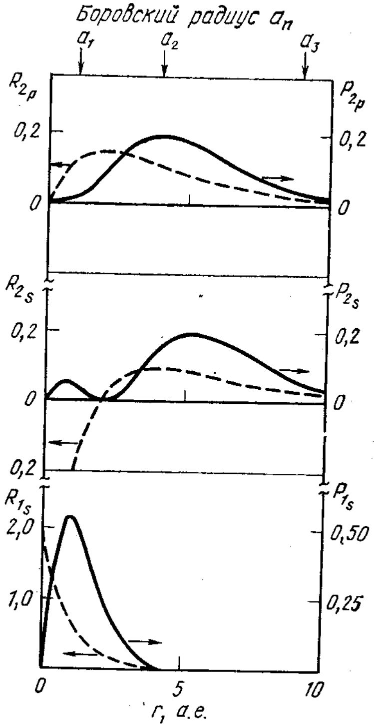


Рис. 6. Радиальная функция R_{nl} (штриховая линия) и плотность вероятности P_{nl} (сплошная) как функция r для $1s$, $2s$ и $2p$ состояний водорода

Концептуально полезной величиной является вероятность нахождения электрона на некотором расстоянии r от ядра (в произвольном направлении), которая определяется *радиальной плотностью вероятности* $P_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$.

На рис. 6 показана радиальная функция R_{nl} и плотность вероятности P_{nl} в зависимости от r для $1s$, $2s$ и $2p$ состояний водорода. Видимо, что существует *максимальная* вероятность локализации электрона на первом боровском радиусе a_1 для $1s$ состояния, и на втором боровском радиусе a_2 для $2p$ состояния. *Средняя* или ожидаемая величина радиального расстояния r дается в виде

$$\overline{r_{nl}} = n^2 [1 + 1/2\,(1 - l(l+1)/n^2)], \tag{14}$$

так что $\overline{r_{1s}} = 1{,}5a_1$; $\overline{r_{2s}} = 1{,}5a_2$ и $\overline{r_{2p}} = 1{,}25a_2$. Поэтому $2s$-орбиталь простирается дальше, чем $2p$-орбиталь, как видно из рис. 6. Это связано с тем фактом, что все решения уравнения Шредингера

должны быть *ортогональны* одно другому, т. е. если ψ_{nlm} и $\psi_{n'l'm'}$ любые два решения, и ψ^* — комплексно сопряженная с ψ, то

$$\int \psi^*_{nlm}\psi_{n'l'm'}\,d\vec{r} = 0. \qquad (15)$$

Если состояния имеют *различный* характер углового момента, то интегрирование сферических гармоник по углам [см. уравнение (10)] гарантирует ортогональность. Но если состояния имеют *одинаковый* характер углового момента, тогда условие ортогональности подразумевает, что

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\,R_{n'l}(r)\,r^2\,dr = 0. \qquad (16)$$

Тогда для орбиталей, изображенных на рис. 6, будет иметь

$$\int_0^\infty R_{1s}(r)\,R_{2s}(r)\,r^2\,dr = 0, \qquad (17)$$

что можно проверить подстановкой (11) и (12) в это уравнение. Это причина появления *узла* $R_{2s}(r)$ при $r = 2$ а. е., где радиальная функция изменяет знак. Радиальная $3s$ функция должна быть ортогональна к $2s$ функции и поэтому она имеет два узла, $4s$ функция имеет три узла и т. д. Точно так же, как самое низкое по энергии $1s$ состояние не имеет узлов, $2p$, $3d$ и $4f$ состояния оказываются без узлов, поскольку они соответствуют состояниям наименьшей энергии для данного l (см. рис. 3).

Положение внешнего узла радиальной функции *валентного* электрона может быть использовано как мера зависимого от l размера ионного остова, так как мы видели, что узел появляется из условия ортогональности валентного состояния к более сильно связанным внутренним состояниям. Эта связь между узлами и размером ионного остова была продемонстрирована количественно для случая sp остова $4d$ переходных металлов ([107] и разд. 4.3) и обсуждалась для других элементов Блохом и Шаттеманом [12] и Андреони и др. [5]. Не безотносительная характеристика размеров была предложена Ценгером [155], который определил зависимые от l радиусы R_l из условия (см. [119]), чтобы

$$v_l^{eff}(R_l) = 0, \qquad (18)$$

где $v_l^{eff}(r)$ — некоторый эффективный, зависящий от углового момента, атомный потенциал (который дается экранированным псевдопотенциалом, полученным из первых принципов, см. разд. 3.3). На рис. 7 показаны получающиеся значения $-R_s^{-1}$ и $-R_p^{-1}$ для sp связанных элементов. Мы видим *линейную* вариацию в данном периоде и большое сходство с поведением валентного уровня энергии, проиллюстрированным на рис. 4. Как и ожидалось, s и p радиусы сжимаются по периоду с увеличением заряда ядра Ze, они расширяются *вниз* по столбцу с заходом в область

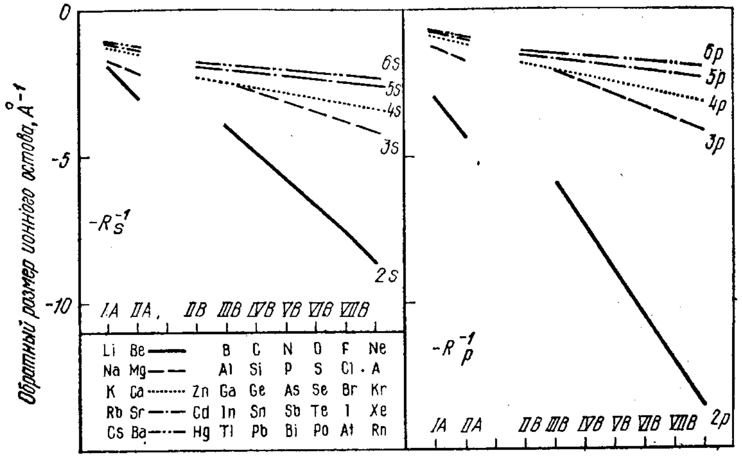


Рис. 7. Отрицательные значения обратных радиусов s и p псевдопотенциала [155]

ионного остова. Из рис. 7 видно, что размеры элементов второго ряда B, C, N и O намного меньше, чем размеры других элементов в соответствующих группах, этот факт проявляется в различном их поведении в сплавах.

2.2. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ

Рассмотрим, что происходит с атомными уровнями энергии и волновыми функциями, когда два атома A и B сближаются из бесконечности для образования двухатомной AB молекулы.

Пусть валентные электроны атома A и B характеризуются уровнями энергии свободных атомов E_A и E_B и волновыми функциями ψ_A и ψ_B соответственно. Предположим, следуя опыту теоретиков, занимающихся квантовой химией, что *молекулярная* волновая функция ψ_{AB} может быть записана как линейная комбинация атомных орбиталей

$$\psi_{AB} = c_A\psi_A + c_B\psi_B, \qquad (19)$$

где c_A и c_B — постоянные коэффициенты. Предположим затем, что молекулярный потенциал v_{AB}, который входит в уравнение Шредингера, может быть записан в виде суммы сферически симметричных потенциалов свободных атомов v_A и v_B, так что

$$v_{AB} = v_A + v_B. \qquad (20)$$

Из уравнения (1) следует, что величины, характеризующие свободные атомы, связаны через

$$(-\nabla^2 + v_A)\,\psi_A = E_A\psi_A, \qquad (21)$$

$$(-\nabla^2 + v_B)\,\psi_B = E_B\psi_B, \qquad (22)$$

где мы использовали тот факт, что $\hbar^2/2m = 1$ в атомных единицах.

Подставляя уравнения (19) и (20) в (1), получаем уравнение Шредингера для двухатомной молекулы AB в виде

$$(-\nabla^2 + v_A + v_B)(c_A\psi_A + c_B\psi_B) = E\,(c_A\psi_A + c_B\psi_B). \qquad (23)$$

Умножая обе части уравнения (23) на ψ_A^* (или ψ_B^*) и интегрируя по всему пространству, мы находим, используя уравнения (21) и (22), что

$$(E_A - E)\,c_A + (h - ES)\,c_B = 0, \qquad (24)$$

$$(h^* - ES^*)\,c_A + (E_B - E)\,c_B = 0, \qquad (25)$$

где сдвиги атомных уровней энергии E_A и E_B из-за наличия потенциала соседнего атома не учитываются; S — *матричный элемент перекрытия* между атомными орбиталями ψ_A на месте A и ψ_B на месте B, т. е.

$$S = \int \psi_A^*\psi_B\, d\vec{r}, \qquad (26)$$

который, вообще говоря, не исчезает, поскольку атомные орбитали на разных местах не ортогональны [см. уравнение (15)]; h — *перекрестный матричный элемент*, который объединяет состояния ψ_A и ψ_B через атомный потенциал и позволяет электрону на месте A перескакивать на место B и наоборот. В первом приближении он может быть записан как

$$h = \int \psi_A^* v \psi_B\, d\vec{r}, \qquad (27)$$

где v — потенциал A или B атома [строго в конечном выражении (30) его следует взять как среднее геометрическое двух матричных элементов, получающихся при использовании в уравнении (27) v_A и v_B соответственно]. Мы можем взять как S, так и h действительными, так что $S^* = S$ и $h^* = h$. Очевидно из экспоненциального поведения ψ_A и ψ_B, показанного на рис. 6 [см. уравнение (11—13)], что S и h будут сильно зависеть от расстояния между ядрами R_{AB} и быстро спадать к нулю при разнесении атомов.

Уравнения (24) и (25) могут быть решены для неизвестных уровней энергии путем записей их в виде *секулярного уравнения* в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} E_A - E & h - ES \\ h - ES & E_B - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0, \qquad (28)$$

которое имеет *нетривиальные* решения при обращении в ноль секулярного детерминанта, т. е. если

$$\begin{vmatrix} E_A - E & h - ES \\ h - ES & E_B - E \end{vmatrix} = 0. \qquad (29)$$

Обнаружено, что *энергетические уровни*, получающиеся из квадратичного уравнения (29) не зависят в первом порядке от матричного элемента перекрытия S. Поэтому в пренебрежении S двухатомные уровни энергии могут быть записаны как

$$E_{AB}^{\pm} = \bar{E} \pm {}^1\!/_2\,[4h^2 + (\Delta E^2]^{1/2}, \qquad (30)$$

где $\bar{E} = {}^1\!/_2\,(E_A + E_B)$; $\Delta E = E_B - E_A$. Соответствующие волновые функции $\psi_{AB}^{\pm}$ могут быть найдены подстановкой уравнения (30) в (28) и разрешением его относительно c_A и c_B при выполнении *условия нормировки*

$$\int |\psi_{AB}|^2\, d\vec{r} = 1, \qquad (31)$$

которое устанавливает, что *полная* вероятность обнаружения электрона в любом месте пространства равна 1. Двухатомные волновые функции даются в виде

$$\psi_{AB}^{\pm} = \left[\left(1 \pm \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon^2)^{1/2}}\right)^{1/2}\psi_A \mp \right.$$
$$\left.\mp\left(1 \mp \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon^2)^{1/2}}\right)^{1/2}\psi_B\right]\Big/[2\,(1 \mp S)]^{1/2}, \qquad (32)$$

где $\varepsilon = \Delta E/2h$. Решение (32) приведено для случая $h < 0$, что соответствует, например, двум сферически симметричным s-орбиталям, перекрывающимся в присутствии притягивающего атомного потенциала v [см. уравнение (27)].

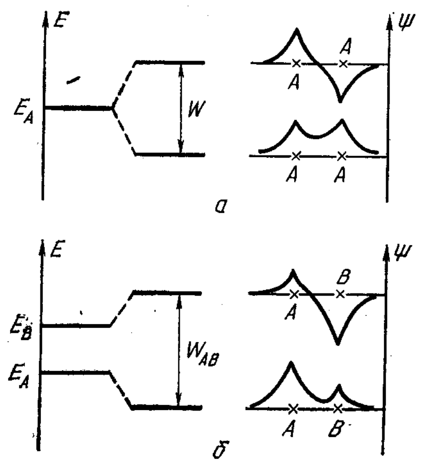


Рис. 8. Связанное (нижние линии) и антисвязанное (верхние) состояния для гомоядерной (*а*) и гетероядерной (*б*) двухатомной молекулы

Рассмотрим сначала простой случай *гомоядерной* [1] двухатомной молекулы H_2, где $\varepsilon = 0$, и $1s$-орбитали $\psi_{A,B}$ даются экспоненциальными функциями $\pi^{-1/2}e^{-r_{A,B}}$ с центром на A, B ядрах соответственно [см. уравнения (10) и (11)]. Из уравнения (30) следует, что одноатомный $1s$-уровень энергии расщепляется на *связанный* уровень и *антисвязанный*, энергии которых разделены на $W = 2\,|h|$, как показано на рис. 8, *а*. Соответствующие волновые функции

$$\psi_{AB}^{\pm} = [(\psi_A \mp \psi_B)/2\,(1 \mp S)]^{1/2} \qquad (33)$$

схематически иллюстрируются в правой части рисунка. Мы видим, что вероятность обнаружить электрон в области связи между

[1] Состоящей из атомов одного элемента. *Прим. пер*).

ядрами велика в связанном состоянии, а в антисвязанном состоянии мала. Более того, мы видим, что в *средней точке* между ядрами градиент $d\psi/dR$ обращается в ноль в связанном состоянии, тогда как волновая функция ψ обращается в ноль в антисвязанном состоянии. Мы вернемся к этим условиям при обсуждении металлических связей.

Основное состояние молекулы водорода задается двумя валентными электронами, находящимися в связанном состоянии ψ_{AB}^{-} с противоположными спинами, чтобы удовлетворить принципу запрета Паули. Образование связи можно видеть более наглядно, если рассмотреть электронную плотность $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, записывая ее в виде

$$\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B - \rho_{\text{связи}}, \tag{34}$$

где $\rho_{\text{связи}}$ — представляет собой *перераспределение* облаков вероятности свободных атомов из-за образования ковалентной связи. Из уравнения (33) следует, что в первом порядке по матрице перекрытия S

$$\rho_{\text{связи}} = [2\psi_A^*\psi_B - (|\psi_A|^2 + |\psi_B|^2)S], \tag{35}$$

где

$$S = e^{-R}(1 + R + {}^1/_3R^2) \tag{36}$$

для перекрытия водородных 1*s*-орбиталей.

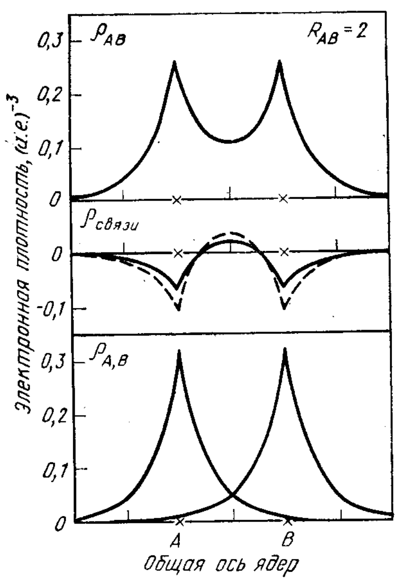


Рис. 9. Электронная плотность гомоядерной молекулы (сверху) может рассматриваться как сумма электронных плотностей невзаимодействующих свободных атомов (снизу) и индуцированной квантово-механически плотности связи (в середине). Штриховая кривая показывает первое приближение [уравнение (35)] для плотности связи

Образование связи при расстоянии между ядрами 2 а. е. иллюстрируется на рис. 9, в центральной части которого показано, как электроны переходят в связанное состояние из внешних областей молекулы. *Заряд связи* $Q_{\text{связи}} \cdot e$ можно определить как полный избыточный заряд в области связи, где электронная плотность увеличена. Из средней части рис. 9 очевидно, что изображенный штрихом результат первого приближения [уравнение (35)] дает некоторую ошибку по сравнению с результатом точной линейной комбинации атомных орбиталей [уравнения (33) и (34)], поскольку для $R = 2$ а. е. величина $S = 0{,}59$, что не мало по сравнению с единицей. (Это типичное значение для *sp*-связанных

полупроводников; *d*-связанные переходные металлы имеют меньшую величину S, близкую к 0,2). Но уравнение (35) наглядно показывает, что образование связи есть *квантовый* интерференционный эффект, при этом заряд собирается в области связи благодаря интерференционному вкладу $\psi_A^*\psi_B$. На практике, чтобы удовлетворить теореме вириала [1], образование связи сопровождается некоторой модификацией орбиталей свободных атомов $\psi_{A,B}$, обсуждавшейся Руденбергом [118] и Слэтером [129]. Это приводит к тому, что энергетические уровни $E_{A,B}$ не могут быть непосредственно определены как уровни энергии *свободных*

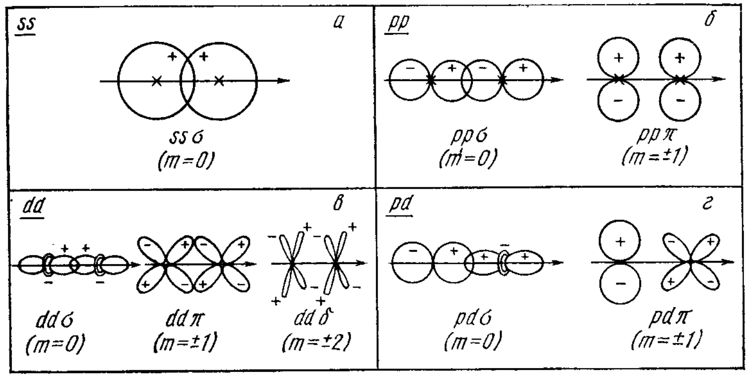


Рис. 10. Образование σ, π и δ связей из *s*-, *p*- и *d*-орбиталей

атомов; указанный момент будет обсуждаться в разд. 5.2 при рассмотрении связей в переходных металлах.

Двухатомная молекула имеет цилиндрическую симметрию относительно оси ядер, так что угловой момент в этом направлении сохраняется. С точки зрения квантовой механики это означает, что состояние молекулы характеризуется квантовым числом m, причем $m\hbar$ дает компоненту углового момента вдоль оси молекулы. Однако, тогда как у свободного атома $(2l + 1)$ различных значений m вырождены, в молекуле вырождение снимается. По аналогии с *s*, *p*, *d*... состояниями свободного атома, отвечающими орбитальным квантовым числам $l = 0, 1, 2, \ldots$, состояния молекулы принято называть σ, π, δ, ... соответственно для $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

На рис. 10 представлены различные характеристики σ, π и δ связей. Из предыдущего нашего обсуждения гомоядерных молекул мы видели, что данный атомный энергетический уровень расщепится на связанное и антисвязанное состояния, разделенные на $2|h|$, где h — матричный элемент, объединяющий ψ_A и ψ_B

[1] Вириальная теорема определяет связь между средними по времени значениями потенциальной U и кинетической T энергии. Если U — однородная функция k-той степени координат, то $k\overline{U} = 2\overline{T}$. *Прим пер.*

через атомный потенциал v [см. уравнение (27)]. Если $\psi_{A,B}$ — сферически симметричные s-орбитали, то формируется $ss\sigma$ связь, как схематически показано на рис. 10, *а*. Если $\psi_{A,B}$ — p-орбитали, облака вероятности которых изображены на рис. 2, то трижды вырожденный уровень свободного атома (без учета спинового вырождения) расщепляется на однократно вырожденное $pp\sigma$ молекулярное состояние ($m = 0$) и дважды вырожденное $pp\pi$ молекулярное состояние ($m = \pm 1$), показанные на рис. 10, *б*. Если $\psi_{A,B}$ — d-орбитали, облака вероятности которых изображены на рис. 2, то пятикратно вырожденный уровень свободного атома расщепляется на однократное вырожденное $dd\sigma$ молекулярное состояние ($m = 0$) и два двукратно вырожденных молекулярных состояния $dd\pi$ ($m = \pm 1$) и $dd\delta$ ($m = \pm 2$), как показано на рис. 10, *в*.

В случае гетероядерной молекулы, такой как NbC, где углеродные p-орбитали перекрываются с d-орбиталями ниобия, будет образована pd-связь из $pd\sigma$ и $pd\pi$ состояний, показанных на рис. 10, *г*. Из рис. 10 видно, что σ связь является сравнительно сильной, так как угловые лепестки ориентированы вдоль молекулярной оси и могут дать большое перекрытие в области связи. Кроме того, $pp\pi$ и $dd\delta$ связи будут относительно более слабыми, поскольку их угловые лепестки располагаются в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Важность σ, π и δ связей при определении поведения зонной структуры *массивного* материала будет продемонстрирована в разд. 4.1.

Рассмотрим теперь простую гетероядерную двухатомную молекулу, например LiH, где оба свободные атома имеют единственный валентный электрон, но чьи энергетические уровни неодинаковы (см. $E_{1s}^{\mathrm{H}} = -13{,}6$ эВ и $E_{2s}^{\mathrm{Li}} = -5{,}5$ эВ на рис. 3 и 4). Как показано на рис. 8, *б*, в этом случае образуются связанное и антисвязанное состояния, энергии которых отличаются на величину W_{AB}, при этом из уравнения (30)

$$W_{AB}^2 = W^2 + (\Delta E)^2. \tag{37}$$

Таким образом, квадрат разницы энергий связанного и антисвязанного состояния равен сумме двух вкладов, первый из которых возникает из-за *ковалентности* и пропорционален квадрату матричного элемента перехода h, а второй возникает из-за *ионности* и пропорционален квадрату разности атомных энергетических уровней двух свободных атомов. Соответствующая электронная плотность основного состояния может быть записана согласно уравнения (32) в виде

$$\rho_{AB} = \left[\left(1 - \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon^2)^{1/2}}\right)\rho_A + \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon^2)^{1/2}}\right)\rho_B + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{(1+\varepsilon^2)^{1/2}}\, 2\psi_A^*\psi_B\right] \Big/ (1+S), \tag{38}$$

где $\varepsilon = -\Delta E/W$ для $h < 0$. Сравнивая уравнение (38) с (34), мы видим, что образование AB гетероядерной молекулы сопровождается потоком заряда Qe от одного атома к другому, который отражен в поведении ψ_{AB}^{+} на рис. 8, *б*. Из уравнения (38) следует, что

$$Q_A = -Q_B = \Delta E/[W^2 + (\Delta E)^2]^{1/2}, \tag{39}$$

где $\Delta E = E_B - E_A$. Для больших разниц атомных уровней энергии ($\Delta E \gg W$) атом B отдает свой единственный валентный электрон атому A, так что устанавливается полностью ионная связь: A^-B^+.

Ионность AB связи может быть определена (см. например, [19], [115], [49]) по уравнению

$$\alpha_I = \Delta E/[W^2 + (\Delta E)^2]^{1/2}, \tag{40}$$

а *ковалентность* AB связи по уравнению

$$\alpha_C = W/[W^2 + (\Delta E)^2]^{1/2}, \tag{41}$$

так что

$$\alpha_I^2 + \alpha_C^2 = 1. \tag{42}$$

Термин ковалентность будет использован в этой главе для описания связей, которые возникают из-за *квантового* смешивания валентных состояний соседних положений в волновую функцию конечного состояния. Он не обязательно связан с парами электронов, имеющих противоположные спины, так один электрон иона молекулы водорода H_2^+, например, проявляет все свойства ковалентной гомоядерной связи, обсуждавшейся выше. Идеи, выделенные в этом разделе, будут развиты для случая массивных металлов в следующих разделах.

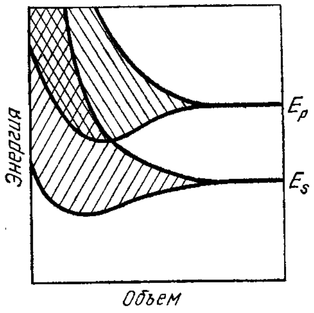


Рис. 11. Образование энергетических зон

2.3. ОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

На рис. 11 показано как уровни энергии свободных атомов E_s и E_p расширяются в зоны, когда атомы сближаются из бесконечности при образовании массивного тела. Так же, как отдельный атомный уровень энергии расщепляется на два энергетических уровня при сближении двух атомов (см. рис. 8, *а*), так отдельный уровень свободного атома расщепляется на N уровней при сближении N атомов, сохраняя таким образом полное число электронных состояний. Эти уровни лежат между дном зоны, которое представляет наиболее связанное состояние, и вершиной зоны, которая представляет наиболее антисвязанное состояние. Так как $N = 10^{23}$ на 1 см^3 массивного материала, эти N уровней образуют

квазинепрерывную зону состояний, поэтому обычно работают с плотностью состояний $n(E)$, где $dN = n(E)\,dE$ дает число состояний в интервале энергий от E до $E + dE$. Сохранение состояний требует, чтобы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_\alpha(E)\,dE = \begin{cases} 2 \\ 6 \\ 10 \end{cases} \text{для} \quad \alpha = \begin{cases} s \\ p, \\ d \end{cases} \tag{43}$$

где $n_\alpha(E)$ — плотность состояний на атом, связанная с данным атомным s-, p- или d-уровнем.

В металлах при их равновесном объеме зоны, соответствующие уровням энергии разной валентности, перекрываются и смешиваются, как показано на рис. 11. Смешивание (или гибридизация) в *простом* металле таково, что приводит к поведению энергетических зон и плотности состояний, такому же, как в случае *почти свободных электронов*, который обсуждается в следующем разделе. Кроме того, плотность состояний в *переходных* металлах определяется хорошо известной d-зоной, которая точно описывается в приближении *сильной связи* линейной комбинацией атомных d-орбиталей и обсуждается в разд. 4.

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ПРОСТОГО МЕТАЛЛА

3.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Еще до появления квантовой механики стало ясно, что некоторые свойства металлов, такие как электро- или теплопроводность, могут быть хорошо поняты на основе рассмотрения валентных электронов как газа невзаимодействующих частиц, которые имеют возможность *свободно* передвигаться по металлу, не испытывая влияния породивших их ионов. Однако на долю квантовой механики осталась задача устранения существенного недостатка классической модели, а именно ее неспособность объяснить *линейную* температурную зависимость теплоемкости электронов, поскольку согласно классической статистической механике свободная частица имеет *постоянную* теплоемкость $^3/_2 k_B$, где k_B — постоянная Больцмана.

Уравнение Шредингера для газа свободных электронов может быть записано в атомных единицах в виде

$$-(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{44}$$

Если электроны находятся в ящике со стороной L, тогда нормализованным решением уравнения (44) будет *плоская волна*:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \tag{45}$$

что легко увидеть, записывая $\vec{k}\cdot\vec{r}$ в виде $k_x x + k_y y + k_z z$ и подставляя уравнение (45) в (44).

Это решение соответствует электрону с кинетической энергией

$$E = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2. \tag{46}$$

Так как кинетическая энергия равна $p^2/2m$, где p — момент электрона, из уравнения (46) следует, что

$$p^2 = 2mE = 2mk^2 = \hbar^2 k^2; \tag{47}$$

здесь использован тот факт, что $\hbar^2/2m = 1$. Таким образом, мы повторили вывод соотношения де Бройля

$$p = \hbar k = h/\lambda, \tag{48}$$

так как $k = 2\pi/\lambda$, где λ — длина плоской волны.

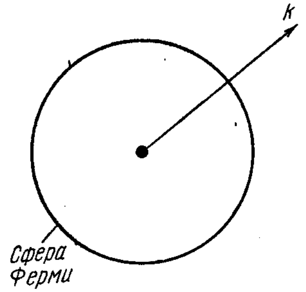


Рис. 12. Тонкая сетка разрешенных значений $\vec{k}$. При абсолютном нуле заняты только $\vec{k}$-состояния внутри сферы Ферми

Длина плоской волны λ находится в рамках, задаваемых *граничным условиям* на поверхности ящика. Для случая боровских орбит атома водорода де Бройль показал, что λ должна быть такой, чтобы *целые кратные* длины волны укладывались на окружности орбиты. Подобным образом, накладывая *периодические* граничные условия на ящик, которые для одномерного случая отвечают соединению обоих концов с образованием замкнутого кольца, мы получаем, что

$$n_x\lambda_x = n_y\lambda_y = n_z\lambda_z = L, \tag{49}$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа. Поэтому

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z). \tag{50}$$

Так что разрешенные величины волнового вектора $\vec{k}$ дискретны и образуют тонкую сетку, как показано на рис. 12.

Согласно принципу запрета Паули каждое состояние, соответствующее данному $\vec{k}$ может содержать два электрона с противоположными спинами. Поэтому при абсолютном нуле будут заняты все состояния $\vec{k}$ внутри сферы радиусом k_F, так называемой *сферы Ферми*, так как они соответствуют состояниям низшей энергии (рис. 13, *а*). Волновой вектор Ферми k_F может быть связан с полным числом валентных электронов N соотношением

$$^4/_3\pi k_F^3 2V/(2\pi)^3 = N, \tag{51}$$

где $V = L^3$, так как из уравнения (50) следует, что единичный объем $\vec{k}$ — пространства содержит $V/(2\pi)^3$ состояний, каждое из которых способно иметь два электрона. Таким образом,

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} \tag{52}$$

и соответствующая *энергия Ферми* E_F дается в виде

$$E_F = (3\pi^2 N/V)^{2/3}. \tag{53}$$

Концентрация электронов N/V для натрия, магния и алюминия при их равновесных атомных объемах такова, что энергия Ферми E_F равна 3,2, 7,1 и 11,6 эВ соответственно.

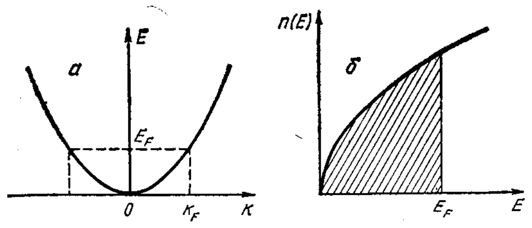


Рис. 13. Дисперсия энергии свободных электронов $E(\vec{k})$ (*а*) и плотность состояний $N(E)$ (*б*)

Плотность состояний свободных электронов $n(E)$ мы можем получить из уравнения (51), записывая его как

$$N(E) = (V/2\pi^2)\, E^{1/2}, \tag{54}$$

где $N(E)$ — полное число состояний с обоими спинами, имеющих энергию меньше E. Дифференцирование уравнения (54) по энергии дает плотность состояний

$$n(E) = (V/2\pi^2)\, E^{1/2}, \tag{55}$$

которая приведена на рис. 13, *б*. Теперь мы можем видеть, почему экспериментальная величина электронной теплоемкости не подчинялась классическому результату $3/2k_B$. По принципу запрета Паули электроны могут быть возбуждены только в *незанятые* состояния выше энергии Ферми E_F. Поэтому только электроны с энергией на $\sim k_B T$ отличающейся от E_F, будут иметь достаточно тепловой энергии, чтобы возбудиться через E_F. Так как $k_B T \approx \approx 0{,}03$ эВ при комнатной температуре, эти электроны составят очень малую часть $f = k_B T/E_F$ от полного числа электронов N. Классическая теплоемкость соответственно уменьшается за счет этого множителя f, что и наблюдается в эксперименте. Используя статистику Ферми—Дирака для описания заполнения электронных состояний, мы находим (см. например, [72])

$$C_V = (\pi^2/2)\, k_B\, (k_B T/E_F), \tag{56}$$

что согласуется с предыдущим качественным рассмотрением.

3.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Электроны в реальном металле испытывают влияние *кристаллической* решетки, так как потенциал, который они воспринимают, не однороден, а *периодически* изменяется:

$$v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r}), \tag{57}$$

где $\vec{R}$ — любой вектор решетки. (Для простоты мы будем рассматривать только те кристаллические структуры, такие как г. ц. к. и о. ц. к., в которых на примитивную ячейку приходится лишь *один* атом, в противоположность, например г. п. у. или структуре алмаза, которые имеют базис из *двух* атомов [72].)

Рассмотрим сначала бесконечную *одномерную* периодическую решетку атомов с периодом повторения a таким, что

$$v(x + na) = v(x). \tag{58}$$

Поскольку все атомы эквивалентны, вероятность локализации электрона около узла должна быть одной и той же для всех узлов, поэтому

$$|\psi(x + na)|^2 = |\psi(x)|^2. \tag{59}$$

Для $n = 1$ это означает, что

$$\psi(x + a) = e^{ika}\psi(x), \tag{60}$$

где k — число (в единицах a^{-1}), которое определяет *фазовый множитель* e^{ika}, связывающий волновые функции соседних узлов. Повторение уравнения (60) n раз дает

$$\psi_k(x + na) = e^{ikna}\psi_k(x), \tag{61}$$

что представляет собой известное утверждение *теоремы Блоха* для одномерного случая. Таким образом, трансляционная симметрия решетки приводит к тому, что собственная функция характеризуется блоховским вектором k. Однако k определяется лишь с точностью до модуля $(2\pi/a)$, так как $k + m(2\pi/a)$ дает тот же самый фазовый множитель в уравнении (61), что и просто k. Принято поэтому обозначать волновую функцию ψ_k, ограничивая k рамками *первой зоны Бриллюэна*, определяемой как

$$-\pi/a \leqslant k \leqslant \pi/a. \tag{62}$$

Отметим, что в одномерном случае na является вектором прямой решетки, тогда как $m(2\pi/a)$ представляет собой вектор *обратной решетки*. Их произведение дает целое число, умноженное на 2π.

Распространяя эти идеи на трехмерную ситуацию, можно записать теорему Блоха [уравнение (61)] в виде

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{63}$$

где $\vec{R}$ — произвольный вектор решетки, который можно выразить через основные векторы трансляции $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \tag{64}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Соответствующие векторы *обратной решетки* определяются как

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3, \tag{65}$$

где m_1, m_2, m_3 — целые числа, а основные вектора базиса [1]:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/\tau)\,\vec{a}_2 \times \vec{a}_3,$$
$$\vec{b}_2 = (2\pi/\tau)\,\vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \tag{66}$$
$$\vec{b}_3 = (2\pi/\tau)\,\vec{a}_1 \times \vec{a}_2,$$

при этом $\tau = |\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ — объем примитивной единичной ячейки, определяемой векторами $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$. Из определения (66) очевидно, что

$$\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \tag{67}$$

где $\delta_{ij} = 1$ для $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ в остальных случаях.

Фазовый множитель в уравнении (63) определяет блоховский вектор в пределах вектора обратной решетки $\vec{G}$, так как из уравнений (64)—(67) следует, что $\vec{G}\cdot\vec{R}$ — целое число, умноженное на 2π. Как и в одномерном случае, принято обозначать волновую функцию $\psi_{\vec{k}}$, ограничивая $\vec{k}$ рамками ***первой зоны Бриллюэна***, представляющей собой замкнутый объем вокруг исходной точки обратного пространства, образованный бисекторами [2] векторов обратной решетки ближайшего соседства. Например, рассмотрим *простую кубическую* решетку с векторами базиса $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ вдоль декартовых осей x, y, z соответственно. Поскольку $a_1 = a_2 = a_3 = a$, из уравнения (66) следует, что базисные вектора обратного пространства $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ также лежат соответственно вдоль x, y, z, но имеют величину $(2\pi/a)$. Таким образом, обратная решетка также является простой кубической, ее проекция в плоскости x—y показана на рис. 14. Ясно, что бисекторы векторов (100) первого ближайшего соседства обратной решетки, образуют замкнутый объем вокруг начала, который не обрезается бисекторами векторов любого следующего ближайшего соседства. Следовательно, зона Бриллюэна — куб объемом $(2\pi/a)^3$. Согласно уравнения (50) она содержит столько разрешенных $\vec{k}$-точек, сколько примитивных ячеек имеется в кристалле. На рис. 15 приведены соответствующие зоны Бриллюэна для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток (см. например, [72]).

[1] Обратите внимание на добавочный множитель 2π по сравнению с определением векторов обратной решетки в Приложении к гл. 3.

[2] Бисектор — нормаль к вектору, проведенная через его середину. *Прим. пер.*

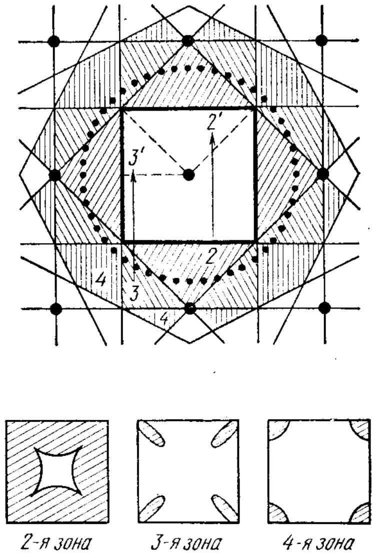


Рис. 14. Четыре первых зоны простой кубической решетки, соответствующие $\vec{k}_z = 0$. Круг из точек представляет собой сечение сферической поверхности Ферми

Решения $E_{\vec{k}}$ уравнения Шредингера для $\vec{k}$, лежащих внутри зоны Бриллюэна, определяют *зонную структуру*. На рис. 16 показана зонная структура алюминия в направлениях $|100\rangle$ и $|111\rangle$. Она очень похожа на зонную структуру свободных электронов,

$$E_{\vec{k}} = (\vec{k} + \vec{G})^2, \tag{68}$$

которая получается в результате «свертывания» собственных значений для свободного электрона, приведенных на рис. 13, *а*, в первую зону Бриллюэна. Это свертывание иллюстрируется рис. 14 для случая простой кубической решетки. Для этого двумерного сечения мы видим, как четыре составляющие второй

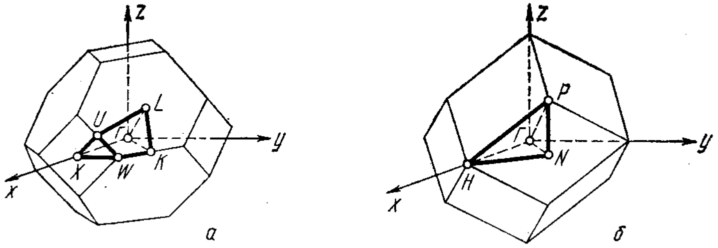


Рис. 15. Зоны Бриллюэна для г. ц. к. (*а*) и о. ц. к. (*б*): X, L и H, P — пересечения направлений $|100\rangle$ и $|111\rangle$ с границей зоны Бриллюэна; Г — центр зоны

зоны *2* могут быть смещены на вектор обратной решетки (100) в четыре зоны *2'*, которые в совокупности полностью заполняют приведенную зону Бриллюэна в плоскости x — y. Подобным обра-

зом третья и четвертая зоны, показанные на рис. 14, могут быть каждая смещены на вектор обратной решетки, чтобы заполнить первую зону Бриллюэна. Для г. ц. к. решетки два низших собственных значения, получаемых по уравнению (68) в направлениях $|100\rangle$, будут

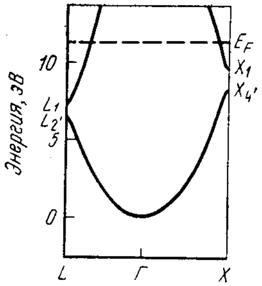


Рис. 16. Зонная структура алюминия [9]

$$E^{(1)}_{\vec{k}} = k^2, \qquad E^{(2)}_{\vec{k}} = (\vec{k}+\vec{g})^2, \tag{69}$$

где $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$ и $\vec{g} = (2\pi/a)\,(\bar{2},\ 0,\ 0)$. Эти два собственных значения вырождены на границе зоны X, где $\vec{k} = (2\pi/a)$ $(1, 0, 0)$, поскольку согласно уравнения (69) оба они принимают значение $4\pi^2/a^2$. Для алюминия $a = 7{,}60$ а. е. и $4\pi^2/a^2 = 9{,}3$ эВ, так что изменение пары собственных значений для свободных электронов, описываемые уравнением (69), отражают в основном поведение зонной структуры, показанное вдоль ΓX на рис. 16.

Однако, чтобы получить *запрещенную зону* на границе X, необходимо снять вырождение свободных электронов, возмущая газ свободных электронов периодическим потенциалом кристаллической решетки. В приближении *почти свободных электронов* (ПСЭ) это можно сделать, записывая волновую функцию ψ_A в виде линейной комбинации собственных плоских волн, соответствующих двум собственным значениям для свободных электронов, т. е.

$$\psi_{\vec{k}} = c_1\psi^{(1)}_{\vec{k}} + c_2\psi^{(2)}_{\vec{k}}, \tag{70}$$

где из уравнения (45)

$$\psi^{(1)}_{\vec{k}} = V^{-1/2}\exp i\,(\vec{k}\cdot\vec{r}), \tag{71}$$

$$\psi^{(2)}_{\vec{k}} = V^{-1/2}\exp\,[i\,(\vec{k}+\vec{g})\,\vec{r}]. \tag{72}$$

Подставим уравнение (70) в уравнение Шредингера (1). Затем умножая слева на $\psi^{(1)*}_{\vec{k}}$ или $\psi^{(2)*}_{\vec{k}}$ и интегрируя по объему кристалла V, получим *секулярное* уравнение ПСЭ:

$$\begin{pmatrix} k^2 - E & v(200) \\ v(200) & (\vec{k}+\vec{g})^2 - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0. \tag{73}$$

где v (200) — представляет собой $(2\pi/a)$ (2 0 0) фурье-компоненту кристаллического потенциала, при этом

$$v(\vec{g}) = \frac{1}{V}\int v(\vec{r})\,e^{i\vec{g}\,\vec{r}}\,d\vec{r}. \tag{74}$$

Энергия E в уравнении (73) измеряется относительно среднего потенциала v (000). Нормативные решения существуют, если секулярный детерминант обращается в ноль:

$$\begin{vmatrix} k^2 - E & v(200) \\ v(200) & (\vec{k}+\vec{g})^2 - E \end{vmatrix} = 0. \tag{75}$$

Это квадратичное уравнение имеет решения

$$E_k = {}^1/_2\,[k^2 + (\vec{k}+\vec{g})^2] \pm {}^1/_2\,\{[(\vec{k}+\vec{g})^2 - k^2]^2 + [2v(200)]^2\}^{1/2}. \tag{76}$$

Поэтому на границе зоны X, где $k^2 = (\vec{k}+\vec{g})^2$, собственные значения даются в виде

$$E_x = 4\pi^2/a^2 \pm v(200), \tag{77}$$

а собственные функции получаются из уравнений (70) и (73):

$$\psi_\alpha = (2/V)^{1/2}\left\{\begin{matrix} \cos(2\pi x/a) \\ \sin(2\pi x/a) \end{matrix}\right\}. \tag{78}$$

Таким образом, наличие периодического потенциала привело к образованию щели в зонной структуре свободных электронов с разницей энергий

$$E^X_{gap} = 2\,|\,v(200)\,|. \tag{79}$$

Поскольку запрещенная зона алюминия в точке X составляет $\sim$1 эВ (см. рис. 16), величина фурье-компоненты потенциала в рамках простого ПСЭ рассмотрения равна только 1/2 эВ. Она мала по сравнению с энергией Ферми свободных электронов, которая >10 эВ для алюминия, и поэтому зонная структура E_k и плотность состояний n (E) почти подобны таковым для свободных электронов с очень хорошим приближением.

Поведение ПСЭ экспериментально наблюдалось в исследованиях *поверхности Ферми*, поверхности постоянной энергии E_F в $\vec{k}$-пространстве, которая разделяет заполненные и свободные состояния при $T = 0$. Для газа свободных электронов поверхность Ферми сферическая (см. рис. 12). Однако в простых металлах, как мы видели, зонная структура свободных электронов возмущается периодическим потенциалом решетки и на границах зоны раскрываются энергетические щели. Как показано на рис. 14 для простой кубической решетки, сферическая поверхность Ферми свободных электронов (сечение которой представлено кругом из точек) может быть свернута в первую зону Бриллюэна с помощью соответствующих векторов обратной решетки. Состояния *2* во второй зоне, например, собраны в состоянии *2′* в приведенной зоне, образуя заштрихованные занятые области в $\vec{k}$-пространстве и соответствующую поверхность Ферми (см. рис. 14, внизу).

Подобным путем занятые состояния в третьей и четвертой зонах свертываются в приведенной зоне Бриллюэна.

Таким образом, несмотря на то, что кристаллический потенциал может быть очень слабым, он оказывается достаточным для того, чтобы разрушить *сферическую* поверхность Ферми свободных электронов и создать новую топологию поверхности Ферми (см. рис. 14), в результате появления электронных *карманов* в третьей

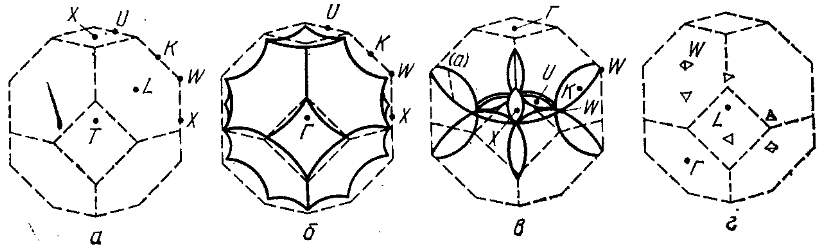


Рис. 17. Поверхность Ферми алюминия в приближении свободных электронов [46]:
а — 1-я зона (полная); *б* — 2-я зона (дырочный карман); *в* — 3-я зона (области электронов); *г* — 4-я зона (электронные карманы)

и четвертой зонах. Очень простая процедура конструирования поверхностей Ферми материалов, описываемых приближением свободных электронов, была предложена Харрисоном [46, 47]; на рис. 17 приведена полученная таким образом поверхность Ферми г. ц. к. алюминия. Гораздо более детальное рассмотрение поверхности Ферми можно найти в [48, 55 и 72], где интересующийся читатель также ознакомится с обсуждением транспортных свойств и таких понятий, как дырки и эффективная масса.

3.3. ОБЪЕМНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Хотя и оказывается, что энергетические зоны простых металлов могут быть описаны приближением почти свободных электронов (ПСЭ), как обсуждалось в предыдущем разделе, такое описание встречает значительные трудности. Если (200) фурье-компонента решеточного потенциала алюминия оценивается из *первых принципов* с помощью уравнения (74), то

$$v\,(200) \approx -5\ \text{эВ}. \tag{80}$$

Но эта величина в 10 раз превышает значение, которое мы получили, следуя основанной на первых принципах модели зонной структуры [91], а именно $|v\,(200)| = 0{,}5$ эВ. Более того, рассматривая симметрию собственных функций в точке X, мы видим из рис. 16, что дно запрещенной зоны соответствует X_4 или p-подобной симметрии, тогда как потолок запрещенной зоны соответствует X_1 или s-подобной симметрии (см. например, [137]).

Из рис. 2 и уравнения (78) следует, что ПСЭ состояния вблизи дна и потолка запрещенной зоны отвечают $\sin\,(2\pi x/a)$ и $\cos\,(2\pi x/a)$ соответственно. Поэтому в состоянии с *низкой* энергией электрон никогда не локализуется в содержащих ионные остовы плоскостях, соответствующих $x = na/2$ для г. ц. к. решетки, поскольку здесь $\sin\,(2\pi x/a)$ обращается в нуль. Зато электрон имеет максимальную вероятность локализации посредине между этими атомными плоскостями. Это подразумевает, что рассматриваемая фурье-компонента атомного потенциала является *отталкивающей* и, следовательно, приводит к смещению электронов от ионных остовов, т. е.

$$v^{fit}\,(200) = 0{,}5\ \text{эВ}. \tag{81}$$

Источник противоречия между уравнениями (80) и (81) легко обнаруживается, если вспомнить, что зоны ПСЭ в алюминии формируются из *валентных* 3*s*- и 3*p*-электронов. Эти состояния должны быть ортогональны *s* и *p остовным* функциям, как подчеркивалось в разд. 2.1, и они поэтому содержат узлы в области остова, как показано на рис. 6 для случая 2*s* волновых функций. Чтобы воспроизвести эти осцилляции с очень малой длиной волны, необходимо включить в разложение $\psi_{\vec{k}}$ по плоским волнам волны с *очень большим* моментом, так что линейная комбинация только *двух* плоских волн с наименьшей энергией в уравнение (70) является чрезвычайно плохим приближением. Херринг [57] обошел эту трудность, исходя с самого начала из базиса плоских волн, которые *уже* были ортогонализованы к остовным состояниям, базиса так называемых ортогонализованных плоских волн (ОПВ).

Метод ОПВ привел к секулярному детерминанту для собственных значений, идентичному детерминанту ПСЭ, за исключением того, что наряду с фурье-компонентой кристаллического потенциала $v\,(\vec{G})$ в нем присутствует также *отталкивающий* вклад, появляющийся из условия ортогональности ионного остова. Он стремится уменьшить *притягивающий* кулоновский потенциал в области остова, приводя, таким образом, к много более слабым фурье-компонентам и, следовательно, к такому же поведению зонной структуры $E_{\vec{k}}$ простых металлов, что и в случае почти свободных электронов. Это привело к созданию концепции *псевдопотенциала*, в которой настоящий потенциал $v\,(r)$ в уравнении Шредингера (1) заменяется гораздо более *слабым* потенциалом $v_{ps}\,(r)$. Последний выбирается так, чтобы сохранить исходные собственные значения E_k, т. е.

$$(-\nabla_k^2 + v_{ps})\,\varphi_k = E_k\varphi_k \tag{82}$$

(см. например, [48, 55]). *Псевдособственные функции* φ_k, однако, отличаются от настоящих собственных функций ψ_k, поскольку в общем случае они не имеют узлов в области остова, так как

последние исчезают в результате включения отталкивающей остовной компоненты в v_{ps}. Разложение φ_k по плоским волнам приводит поэтому к быстро сходящимся собственным значениям E_k в уравнении (82). Таким образом, ПСЭ приближение обеспечит хорошее описание зонной структуры простых металлов, если фурье-компоненты псевдопотенциала, а не настоящего потенциала подставить в секулярное уравнение ПСЭ (75).

Псевдопотенциалы не единственны, и недавно были даны некоторые усовершенствованные критерии их выбора (см. например [9]). Однако в этой главе мы опишем лишь псевдопотенциал

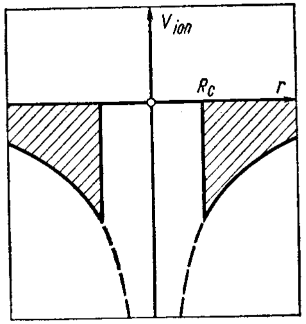


Рис. 18. Ашкрофтов псевдопотенциал полого ядра

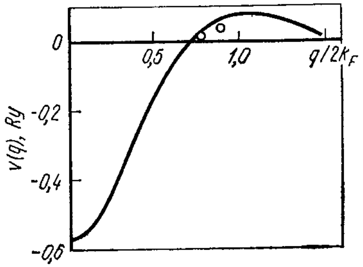


Рис. 19. Псевдопотенциал Хайне—Аберенкова $v_{ps}(q)$ для алюминия. Точками даны значения v_{ps} (111) и v_{ps} (200), полученные по рис. 16 с использованием уравнения [79]

ашкрофтова *полого ядра* ввиду его простоты. Ашкрофт [7] предположил, что внутри некоторого радиуса ионного остова R_c отталкивающий вклад остовной ортогональности полностью погашает вклад кулоновского притяжения, так что

$$v_{ps}^{ion}(\vec{r}) = 0 \quad \text{для} \quad r < R_c, \quad v_{ps}^{ion}(\vec{r}) = -2z/r \quad \text{для} \quad r > R_c, \tag{83}$$

где *ионный* потенциал спадает по закону Кулона вне остова иона (ср. $e^2 = 2$ а. е.). Ашкрофтов псевдопотенциал полого ядра показан на рис. 18. Получающаяся в результате ионная решетка имеет фурье-компоненты согласно уравнения (74):

$$v_{ps}^{ion}(\vec{q}) = -(8\pi z/\Omega q^2)\cos qR_c, \tag{84}$$

где Ω — объем, приходящийся на атом. В отсутствие ионного остова $R_c = 0$ и фурье-компоненты *отрицательны*, как и ожидалось. Однако при наличии ионного остова фурье-компоненты осциллируют по знаку и могут, следовательно, принимать *положительные* значения. В случае алюминия ашкрофтов радиус полого ядра составляет ~1,2 а. е. (ср. табл. 16—1 в [49]) и v_{ps}^{ion} (200) будет поэтому положительным. Соответствующие фурье-компоненты $v_{ps}(\vec{q})$ получаются из уравнения (84) при допущении,

что газ свободных электронов экранирует решетку ионов. На рис. 19 приведены фурье-компоненты алюминия для более удобного псевдопотенциала Хайне—Аберенкова [54]. Мы видим, что величины v_{ps} (111) и v_{ps} (200) хорошо согласуются со значениями 0,17 и 0,53 эВ соответственно, полученными для зонной структуры, построенной из первых принципов в рамках ПСЭ приближения (ср. рис. 16, уравнение (79) и [91], с. 52).

На рис. 20 приведены плотности состояний $n(E)$ в простых металлах с sp связями, которые были вычислены из первых принципов Моруцци и др. [91]. Мы видим, что Na, Mg и Al вдоль периода и Al, Ga и In вниз по группе являются хорошими ПСЭ

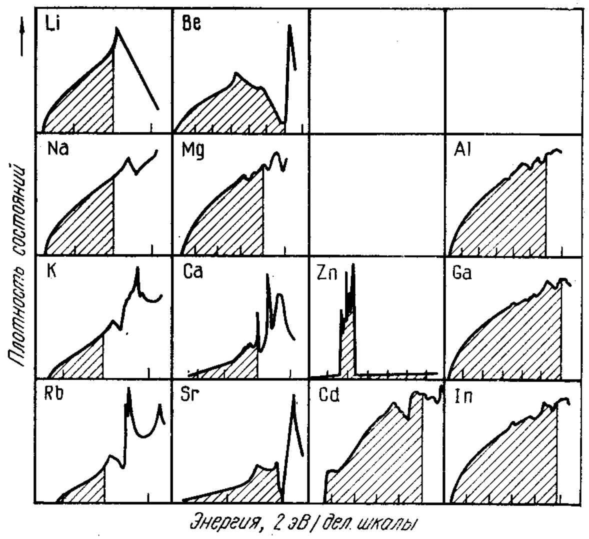


Рис. 20. Плотность состояний $n(E)$ металлов с sp-связями

металлами, поскольку их плотности состояний лишь очень незначительно отклоняются от плотности состояний свободных электронов, показанной на рис. 13, *б*. Однако Li и Be, как мы видим, демонстрируют очень сильные отклонения от поведения модели свободных электронов. Это является прямым следствием отсутствия внутренних p-электронов у этих элементов, так что нет отталкивающей компоненты ортогональности ионного остова, нейтрализующей притягивающий кулоновский потенциал, который воспринимают валентные $2p$-электроны. Это приводит к достаточно большим фурье-компонентам потенциала и, следовательно, очень широким запрещенным зонам. Например, в г. ц. к. Be $E_{gap}^{L} = 5{,}6$ эВ, тогда как запрещенная зона Al равна только 0,34 эВ, здесь L — точка $(2\pi/a)$ (1/2 1/2 1/2) на рис. 15.

Фактически величины запрещенной зоны в разных направлениях на границе зоны Бриллюэна (см. рис. 16) почти достаточны

для появления щели в плотности состояний Be, что, таким образом, приводит к появлению у него свойств, характерных для полупроводника. Отметим, что эффективный потенциал, который действует на валентные электроны в Li или Be, зависит от того, к какому из типов, *s* или *p*, они относятся, поскольку *существуют* 1*s* состояния остова, но нет *p* состояний. О таком *l*-зависимом потенциале говорят как о *нелокальном* (ср. [48, 55]), тогда как псевдопотенциал ашкрофтова полого ядра, изображенный на рис. 18, *локален*.

У более тяжелых щелочных металлов K и Rb и щелочноземельных Ca и Sr на занятые энергетические уровни влияет наличие соответствующей 3*d*- или 4*d*-зоны, лежащей чуть выше энергии Ферми (ср. относительные положения *s*- и *d*-уровней энергии свободного атома на рис. 5). Это приводит к большему, чем для свободных электронов, примешиванию $l = 2$ компоненты в занятые состояния энергии, что требует использования теории нелокального псевдопотенциала для точного согласия с экспериментальными данными (см. например, [88, 136]). Из рис. 20 ясно, что Sr не является простым ПСЭ металлом, поскольку возмущение для него очень велико и гибридизированное дно *d*-зоны сдвинуто ниже уровня Ферми. Как и в Be, энергетическая щель почти раскрыта при E_F, и согласно теории требуется давление лишь 0,3 ГПа, чтобы превратить Sr в полупроводник, что находится в разумном согласии с данными о сопротивлении при высоком давлении [65].

Кроме того, у элементов группы IIB Zn и Cd валентные состояния сильно искажены наличием *заполненной* *d*-зоны. Из рис. 5 видно, что различие энергии 5*s* и 4*d* состояний в Cd больше, чем разница (4*s* — 3*d*) состояний в Zn, это является следствием положения 4*d*-зоны в Cd, на ~1 эВ ниже дна валентной 5*sp*-зоны ([91], с. 152). Следовательно не все простые металлы демонстрируют хорошее ПСЭ поведение (см. рис. 20) и требуется особая осторожность при рассмотрении Li, Be и элементов II группы, находящихся на краях ряда переходных металлов.

Наличие ионного остова в случае простых металлов определяет объемную зависимость энергетических зон. Вигнер и Зейц рассчитали поведение дна зоны ПСЭ в натрии в их классической работе 1933 г. [144]. Они показали, что поскольку дно зоны соответствует наиболее сильносвязанному состоянию, оно удовлетворяет граничному условию *связанности*, содержащемуся неявно в уравнении (33), а именно условию обращения в нуль градиента волновой функции на границе *ячейки Вигнера—Зейца*. Эта ячейка образуется в *реальном* пространстве вокруг данного атома путем построения бисекторов к векторам положений ближайшего окружения, также, как формируется зона Бриллюэна в *обратном* пространстве. Ячейкой Вигнера—Зейца о. ц. к. решетки является г. ц. к. зона Бриллюэна и наоборот [72]. Так как в г. ц. к. решетке имеется 12 ближайших соседей и 14 первых и вторых ближайших соседей в о. ц. к. решетке, очень хорошим приближением является замена *ячейки* Вигнера—Зейца сферой Вигнера—Зейца этого же объема (ср. рис. 15). Если наложить граничное условие связанности на сфере Вигнера—Зейца радиуса *S*, где

$$\Omega = {}^4/_3\pi S^3, \tag{85}$$

то энергия дна зоны Γ_1 задается уравнением

$$[dR_S(r, E)]_{r=S,\ E=\Gamma_1} = 0. \tag{86}$$

Здесь $R_S(r, E)$ — решение радиального уравнения Шредингера для $l = 0$ внутри сферы Вигнера—Зейца. Граничное условие связи определяется радиальной функцией, поскольку дно зоны ПСЭ в Γ_1 является чистым *s* состоянием (см. рис. 16).

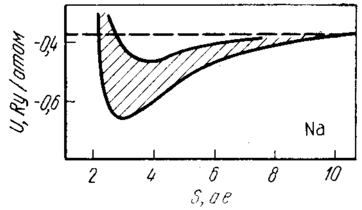


Рис. 21. Полная энергия *U* как функция радиуса Вигнера—Зейца *S* для натрия. Дно зоны проводимости Γ_1 дается нижней кривой, к которой добавляется средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон (заштрихованная область)

На рис. 21 показано положение дна зоны Γ_1 в натрии как функции *S* по Вигнеру и Зейцу [144]. Видно, что когда свободные атомы собираются вместе из «бесконечности» их состояние становится все более и более связанным вплоть до расстояния 3 а. е., когда кривая Γ_1 начинает быстро подниматься, т. е. происходит снижение энергии связи. Такое поведение хорошо описывается при металлических плотностях выражением Фрёлиха — Бардина

$$\Gamma_1^{WS} = -(3Z/S)[1 - (R_c/S)^2], \tag{87}$$

так как предполагается, что единственный валентный электрон натрия чувствует лишь потенциал *иона*, расположенного в центре сферы Вигнера—Зейца. Поэтому на границе

$$v(S) = -2Z/S, \tag{88}$$

где $Z = 1$ для одновалентного щелочного металла (см. например [16], разд. 3.2). Величину R_c можно идентифицировать, как радиус псевдопотенциала ашкрофтова полого ядра, потому что потенциальная энергия одного электрона, однородно распределенного по всей сфере Вигнера—Зейца с ашкрофтовым ионным потенциалом в ее центре, дается уравнением (87). Из приведенного следует, что максимальная энергия связи этого состояния Γ_1 имеет место при

$$S_m = \sqrt{3}\,R_c. \tag{89}$$

Поскольку для натрия $R_c \approx 1{,}7$ а. е. [8, 49], уравнение (89) предсказывает, что Γ_1 имеет минимум при ~2,9 а. е. Это хорошо согласуется с кривой на рис. 21, которая была получена путем

решения радиального уравнения Шредингера при граничном условии уравнения (86).

Вигнер и Зейц [144] продолжено, что валентные электроны натрия имеют кинетическую энергию и плотность состояний почти свободных электронов, это является, как видно из рис. 20, хорошим приближением. Из уравнений (53) и (85) следует, что энергия Ферми может быть записана в виде

$$E_F = \Gamma_1^{WS} + (9\pi/4)^{2/3}/S^2. \tag{90}$$

В разд. 5 будет продолжено изучение поведения энергетических зон при обсуждении *полной* энергии простых металлов и различных факторов, влияющих на их объемные свойства, таких, как равновесный атомный объем и модуль объемного сжатия.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Переходные металлы характеризуются частично заполненной зоной, которая хорошо описывается в рамках приближения *сильной связи* (СС) линейной комбинацией атомных d-орбиталей. Мы проиллюстрируем метод СС (см. например, [16]), рассматривая сначала простой случай решетки атомов с перекрывающимися атомными волновыми функциями ψ_s *s состояния* и соответствующими энергетическими уровнями и энергией свободного атома E_s. Обобщая уравнение (19) для двухатомной молекулы на периодическую решетку N атомов, мы можем записать волновую функцию кристалла $\psi_{\vec{k}}$ как линейную комбинацию атомных орбиталей

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_s(\vec{r} - \vec{R}), \tag{91}$$

где фазовый множитель автоматически гарантирует, что $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ удовлетворяет теореме Блоха [уравнение (63)]. Предполагая, что кристаллический потенциал суммой атомных потенциалов $v(\vec{r} - \vec{R})$ и следуя методу и приближениям, определенным в уравнениях (19)—(30), можно записать собственное значение $E_{\vec{k}}$ как:

$$E_{\vec{k}} = E_s + \sum_{R=0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \psi_s^*(\vec{r})\, v(\vec{r})\, \psi_s(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r}, \tag{92}$$

где пренебрегая вкладом неортогональности и трехцентровым вкладом, поскольку они не дают добавки в приближении первого порядка. Так как атомные s-орбитали сферически симметричны, матричные элементы $ss\sigma$ переходов в уравнении (92) не зависят

от направления $\vec{R}$, а зависят только от величины R (см. рис. 10), так что

$$E_{\vec{k}} = E_s + \sum_{\vec{R}=0} e^{i\vec{k}\vec{R}} ss\sigma_R. \tag{93}$$

Теперь можно быстро определить СС зонную структуру $E_{\vec{k}}$ для *простой кубической* решетки с s-орбиталями. Полагая, что матричные элементы методов связывают только шесть *первых* атомов ближайшего соседства с позиционными векторами $\vec{R}$, равными $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$ и $(0, 0, \pm a)$, из уравнения (93) получаем

$$E_{\vec{k}} = E_s + 2ss\sigma_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \tag{94}$$

где $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Таким образом, собственные значения *синусоидально* изменятся в зоне Бриллюэна. Дно E^- и потолок E^+ зоны отвечают блоховским состоянием в центре зоны Бриллюэна (0, 0, 0) и на границе зоны (π/a) (1, 1, 1) соответственно. Из уравнения (94) следует, что

$$E^\pm = F_s \pm 6\,|ss\sigma_1|, \tag{95}$$

поскольку $ss\sigma_1$ отрицателен [см. рис. 10 и уравнение (92)]. Сравнивая E^- с уравнением (30) и рис. 8, *а* для двухатомной молекулы, видим, что наиболее сильно связанное состояние в простой кубической решетке отвечает *максимальной* связи со всеми шестью ближайшими соседями одновременно. Поэтому, как следует из рис. 10, оно возможно лишь для случая сферически симметричной s-орбитали.

Структуру сильной связи p-зоны можно получить, записывая $\psi_{\vec{k}}$ как линейную комбинацию трех блоховских p-сумм, соответствующих атомным p_x-, p_y- и p_z-орбиталям, где x, y и z могут быть выбраны вдоль кристаллических осей для кубической решетки. Следовательно,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\alpha=x,y,z} c_n \sum_{R} e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}), \tag{96}$$

что приводит к 3×3 СС секулярному детерминанту для p-зоны:

$$\left|\left(E_p - E_{\vec{k}}\right)\delta_{\alpha\alpha'} + T_{\alpha\alpha'}\right| = 0, \tag{97}$$

$$T_{\alpha\alpha'} = \sum_{\vec{R}=0} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \psi_\alpha^*(\vec{r})\, v(\vec{r})\, \psi_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r}. \tag{98}$$

Как видно из рис. 10, матричные элементы переходов в уравнение (98) *зависят* от направления $\vec{R}$, так как p_x-, p_y- и p_z-орбитали имеют угловую зависимость. Слэтер и Костер [130] показали, что они могут быть записаны непосредственно через два фундаментальных интеграла перехода $pp\sigma_R$ и $pp\pi_R$ и направ-

ляющие косинусы $(l, m, n)-\vec{R}$. Для *простой кубической* решетки с переходами только между первыми ближайшими соседями матричные элементы $T_{\alpha\alpha'}$ можно оценить как

$$T_{xx} = 2pp\sigma_1 \cos k_x a + 2pp\pi_1 (\cos k_y a + \cos k_z a), \quad (99)$$

а T_{yy} и T_{zz} получаются из T_{xx} циклической перестановкой индексов. Недиагональные матричные элементы для простой кубической решетки исчезают. Поэтому в центре зоны Бриллюэна Г собственные значения *трижды* вырождены (если пренебрегать спином) и получаются из уравнений (97) и (99) в виде

$$E_\Gamma^{(3)} = E_p + 2pp\sigma_1 + 4pp\pi_1. \quad (100)$$

Это вырождение *частично* снимается вдоль оси симметрии $|100\rangle$, так как согласно уравнения (99) зонная структура состоит из *однократно* вырожденного уровня

$$E_\Delta^{(1)} = E_p + 4pp\pi_1 + 2pp\sigma_1 \cos k_x a \quad (101)$$

и *дважды* вырожденного уровня

$$E_\Delta^{(2)} = E_p + 2(pp\sigma_1 + pp\pi_1) + 2pp\pi_1 \cos k_x a, \quad (102)$$

где первый получается из p_x-орбиталей, а последний из p_y- и p_z-орбиталей. Вырождение *полностью* снимается вдоль произвольного направления, потому что согласно уравнениям (97) и (99) в этом случае будет три определенных невырожденных уровня энергии.

Наконец, структура СС d-зоны может быть получена, если записать $\psi_{\vec{k}}$ как линейную комбинацию *пяти* d блоховских сумм, соответствующих пяти атомным орбиталям, изображенным на рис. 2. Это приводит к 5×5 СС секулярному детерминанту, из которого может быть рассчитана структура d-зон [130]. Исходя из зонной теории, основанной на первых принципах, Андерсен [1] показал, что в рамках *приближения атомных сфер* (ПАС) могут быть получены *канонические* d-зоны, которые не зависят ни от постоянной решетки, ни от конкретного переходного металла, а только от кристаллической структуры. Это приближение приводит к интегралам переходов вида

$$\left.\begin{aligned} dd\sigma_R &= -6 \\ dd\pi_R &= 4 \\ dd\delta_R &= -1 \end{aligned}\right\} \times \frac{2}{5} W (S/R)^5, \quad (103)$$

где W — ширина d-зоны, полученная по уравнению (33) при наложении граничных условий связанности и антисвязанности на *сфере* Вигнера—Зейца радиуса S. Из уравнения (103) следует, что интегралы переходов однородно масштабируются шириной зоны W и не зависят от постоянных решетки, поскольку в формулу входит лишь отношение S/R. Они быстро спадают, обратно пропорционально пятой степени расстояния.

На рис. 22 приведена структура d-зон для г. ц. к. и о. ц. к. решеток вдоль направлений $|111\rangle$ и $|100\rangle$ в зоне Бриллюэна [1]. Видно, что в центре зоны Бриллюэна Г имеется два энергетических уровня, один из которых *трижды*, а другой *дважды* вырождены. Первый включает в себя xy, yz и xz T_{2g} орбитали, которые, как видно из рис. 2, эквивалентны друг другу в случае кубического окружения. Последний охватывает x^2-y^2, $3z^2-r^2$ E_g орбитали, которые, будучи направлены вдоль кубических осей, не эквивалентны T_{2g} орбиталям. Вырождение частично снимается вдоль $|111\rangle$ и $|100\rangle$ осей симметрии, (см. рис. 22), поскольку

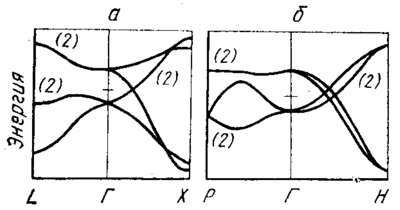


Рис. 22. Структура d-зон г. ц. к. (a) и о. ц. к. ($б$) решеток

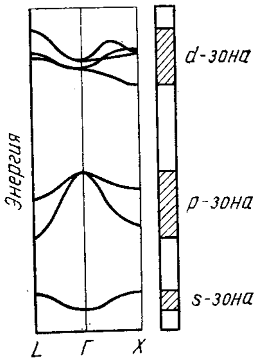


Рис. 23. Зонная структура NiO [84]

собственные функции, эквивалентные при $\vec{k} = 0$, могут стать неэквивалентными при $\vec{k} \neq 0$ из-за трансляционного фазового множителя $\exp(i\vec{k}\vec{R})$ (см. [137], рис. 8.8).

Структура NiO для s-, p- и d-зон приведена на рис. 23. Три зоны возникают из валентных уровней соответственно $2s$ и $2p$ у кислорода и $3d$ у никеля, при этом упорядочение определяется относительным положением их атомных энергетических уровней, изображенных на рис. 4 и 5. Зона Бриллюэна представляет собой *гранецентрированный* куб, поскольку кристаллическая структура типа NaCl состоит из двух вложенных г. ц. к. решеток, одна из которых содержит атомы натрия, а другая атомы хлора. В направлении $|100\rangle$ вдоль ΓX структура s- и p-зон не очень сильно отличается от получаемой из уравнения (94), (101) и (102) для *простой* кубической решетки.

Структура d-зоны в NiO подобна также структуре г. ц. к. канонической d-зоны, изображенной на рис. 22, за исключением того, что один уровень в канонической d-зоне, который соединяет верхнее состояние в точке Г с *дном* канонической d-зоны в точке X, сдвинут в NiO вверх и пересекает *потолок* d-зоны. Это результат смешивания или *гибридизации* s-, p- и d-блоков в СС секулярном

детерминанте [130], сила которой определяется, например, неисчезающими $pd\sigma$ и $pd\pi$ элементами матрицы переходов, показанными на рис. 10. Это смешивание может происходить лишь между блоховскими состояниями одинаковой симметрии [137]. На границе зоны, в точке X, существует лишь *одно* состояние d-зоны, которое имеет ту же симметрию X_1, что и состояние s-зоны. (Не существует состояний d-зоны, имеющих ту же симметрию, что и состояния p-зоны, в точке X.) Влияние гибридизации на зонную структуру усиливается условиями *ортогональности*, которые могут дать дополнительный отталкивающий вклад в d-состояния, так как они должны быть ортогональны валентным s- и p-уровням, лежащим ниже их по энергии.

Зоны, представленные на рис. 23, наглядно демонстрируют как одноэлектронная теория терпит неудачу. Так, NiO является *изолятором*, однако добавление десяти электронов никеля и шести валентных электронов кислорода к зонам, изображенным на рисунке, приводит к образованию d-зоны, содержащей только восемь из возможных десяти электронов [см. уравнение (43)]. Таким образом, зонная структура, представленная на рис. 23, предсказывает, что NiO должен быть *металлом*. Причина этого разительного провала зонной теории была исследована Моттом [92], который рассмотрел, что происходит с решеткой атомов водорода при уменьшении постоянной решетки от некоторого очень большого значения. Сначала каждый атом имеет один валентный $1s$-электрон, связанный с ним, как в свободном атоме. Тогда система будет *изолятором*, так как для того, чтобы электрон перескакивал в решетке, ему необходима энергия, определяемая разностью между потенциалом ионизации 13,6 эВ (соответствующим $1s$-уровню атома) и сродством электрона 0,75 эВ. Эта разница энергий ($\sim$13 эВ) является мерой кулоновского отталкивания U между двумя $1s$ электронами с антипараллельными спинами, сидящими на *одном и том же* атомном месте. Однако с уменьшением постоянной решетки атомный $1s$-уровень расширяется в зону состояний шириной W, так что запрещенная зона изолятора будет уменьшаться как $U—W$. Поэтому при некотором, достаточно малом периоде решетки, W будет достаточной большой для того, чтобы система стала *металлической*, и в решетке водорода произойдет переход Мотта металл—изолятор.

Теперь можно качественно объяснить полное различие характера проводимости валентных $3d$-электронов в металлическом никеле и в изоляторе — оксиде никеля. Ширина d-зоны в NiO составляет 2 эВ [84], тогда как в чистом Ni она $\sim$5 эВ [91], потому что расстояние между ядрами Ni—Ni меньше, чем в оксиде. Поскольку величина экранированного внутриатомного кулоновского интеграла U в переходных металлах $3d$ ряда равна $\sim$4 эВ, U/W — *больше* единицы для NiO, но меньше единицы для Ni. Таким образом, можно ожидать, что первый будет изолятором, а последний — металлом, что и наблюдается в эксперименте.

Неприменимость обычной теории при *больших* параметрах решетки лучше всего может быть проиллюстрирована на примере молекулы водорода (см. рис. 8, *а*). В основном состоянии два валентных электрона *1* и *2* с противоположными спинами занимает одну и ту же молекулярную орбиталь связи ψ_{AB}^{-}, так что полная волновая функция молекулы может быть записана в одноэлектронном приближении как

$$\psi(1,\ 2) = \psi_{AB}^{-}(1)\,\psi_{AB}^{-}(2). \tag{104}$$

Решая совместно с уравнением (33) и пренебрегая нормализующим множителем $[2(1+S)]^{-1}$, получим

$$\psi(1,\ 2) = \psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_B(1)\,\psi_A(2) + \\ + \psi_A(1)\,\psi_A(2) + \psi_B(1)\,\psi_B(2) \tag{105}$$

Первые два вклада соответствуют двум возможным *нейтральным* атомным состояниям с одним электроном на каждом атоме, тогда как последние отвечают двум *ионным* состояниям A^-B^+ и A^+B^- соответственно. Поскольку молекула водорода диссоциирует на два *нейтральных* атома, видно, что ψ (1,2) неправильно описывает поведение при большом межатомном расстоянии (см. например, [129]).

На практике, переход Мотта в диэлектрическую фазу сопровождается появлением локальных *магнитных* моментов, так что зонную модель необходимо обобщить, чтобы стали разрешены антиферромагнитные решения уравнения Шредингера (см. разд. 8 и [127]). В рамках теории функционала локальной спиновой плотности (ФЛСП), см. разд. 1, это дает хорошую зависимость полной энергии от расстояния между ядрами для молекулы водорода, потому что теперь теория переходит к пределу свободных нейтральных атомов [40]. Однако, хотя антиферромагнитное состояние приводит к раскрытию запрещенной зоны на уровне Ферми в NiO [127], правильное понимание характеристик CoO и температурно зависящих свойств обоих *изоляторов* может быть получено только с использованием более сложного *нелокального* рассмотрения обмена и корреляций [13]. К счастью, объемные свойства простых и переходных *металлов*, рассмотренных в этой главе, могут быть хорошо объяснены в рамках *локального* приближения, несмотря на то, что нелокальность может играть определенную роль в формировании тонких деталей зонной структуры (см. например, Ni; [18]).

4.2. ГИБРИДНЫЕ ПСЭ—СС ЗОНЫ

Переходные металлы характеризуются довольно сильносвязанной d-зоной, которая перекрывается и гибридизируется с более широкой sp-зоной почти свободных электронов (рис. 24). Эта разница в поведении валентных sp- и d-электронов возникает, поскольку d-оболочка лежит *внутри* внешней валентной s-оболочки,

что приводит к малому перекрытию d-орбиталей в объеме. Например, средние радиальные расстояния водородных $3d$ и $4s$ волновых функций согласно уравнения (14) соотносятся между собой как 0,44 : 1. Таким образом, мы должны ожидать, что зонная структура переходных металлов будет представлена гибридным ПСЭ—СС секулярным уравнением вида [58, 94]

$$\begin{vmatrix} C - EI & H \\ H^{+} & D - EI \end{vmatrix} = 0, \qquad (106)$$

где C и D — матрица соответственно sp—ПСЭ и d—СС [см. уравнения (75) и (97)]; H — матрица гибридизации, которая объединяет и перемешивает блоховские sp- и d-состояния одной и той же симметрии.

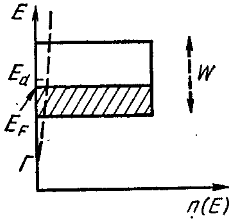


Рис. 24. Схематическое представление sp (штриховая кривая) и d (заштрихованная область) плотности состояний переходных металлов без учета sp — d гибридизации

Секулярное уравнение вида Н—ПСЭ—СС может быть получено [53, 60, 63] прямым преобразованием [104] уравнений для зонной структуры, построенной из первых принципов по Корринге [76], Кону и Ростокеру [73] — принципы ККР. Они решили уравнение Шредингера (1), рассматривая решетку как периодический массив рассеивающих центров, каждый из которых рассеивает электроны с изменением фазы на η_l. Оказывается, валентные sp-электроны переходных металлов рассеиваются решеткой очень слабо, так что они демонстрируют свойства ПСЭ с η_0 и η_1 близкими к нулю. Однако d-электроны переходных металлов рассеиваются сильно, при этом фазовый сдвиг для $l = 2$ ведет себя *резонансным* образом, что описывается уравнением

$$\operatorname{tg} \eta_2 (E) = {}^1/_2\Gamma/(E_d - E), \qquad (107)$$

где E_d и $\mathbf{\Gamma}$ определяют положение и ширину резонанса. Это позволяет привести уравнения ККР к виду Н—ПСЭ—СС, в котором двухцентровые СС-интегралы перескока и элементы матрицы гибридизации определяются непосредственно двумя резонансными параметрами E_d и $\mathbf{\Gamma}$. Вклады в секулярное уравнение из-за неортогональности [94] получаются линеаризацией разложения в ряд Тейлора вблизи E_d неявно зависящих от энергии матриц C, D и H.

Немагнитная зонная структура г. ц. к. и о. ц. к. железа, рассчитанная по секулярному уравнению Н—ПСЭ—СС с резонансными параметрами $E_d = 0{,}540$ Ry и $\Gamma = 0{,}088$ Ry, приведена на рис. 25 [102]. Матричные элементы псевдопотенциала ПСЭ выбирались так, чтобы удовлетворить значениям, полученным из первых принципов Вудом [151] для чистых p состояний: $N_{1'}$ ($v_{110} = 0{,}040$ Ry); $L_{2'}$ ($v_{111} = 0{,}039$ Ry) и $X_{4'}$ ($v_{200} = 0{,}034$ Ry). Сравнивая зонную структуру железа в направлениях $|100\rangle$ и $|111\rangle$ с каноническими d-зонами, показанными на рис. 22, можно видеть, что имеется лишь *один* d-уровень с симметрией Δ_1 и соответственно Λ_1, который гибридизуется с нижней зоной ПСЭ, причем остальные четыре d-уровня остаются невозмущенными. Ввиду канонической природы чистых СС d-зон [1], зонная структура всех г. ц. к. и о. ц. к. переходных металлов будет очень похожа на приведенную на рис. 25 зонную структуру железа.

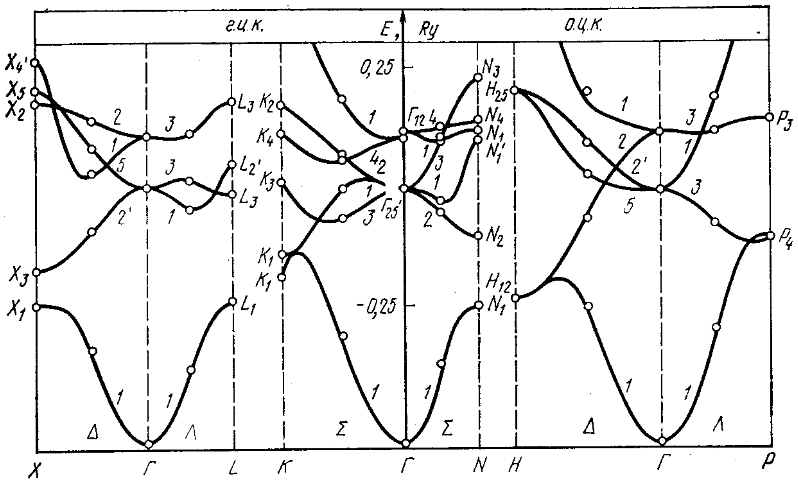


Рис. 25. Немагнитная зонная структура о. ц. к. и г. ц. к. железа. Точками представлены уровни энергии, полученные Вудом [151]

Плотность состояний в переходном металле $n(E)$ не является однородной по зоне, как схематически изображено на рис. 24, но имеет выраженную структуру, являющуюся характеристикой данной кристаллической решетки. Это показано на рис. 26 для случаев о. ц. к., г. ц. к. и г. п. у. плотности состояний, которые были вычислены на основе секулярного уравнения Н—ПСЭ—СС в пренебрежении вкладом из-за неортогональности с $E_d = 0{,}5$ Ry и $\Gamma = 0{,}06$ Ry. Эти ранние гистограммы плотности состояний, а не более точные недавние расчеты (см. например, [68, 117]), приведены потому, что они позволяют непосредственно сравнить о. ц. к. и г. ц. к. и г. п. у. плотности состояний для *одного и того же* модельного элемента. Это будет важно при обсуждении относительной стабильности различных кристаллических структур в разд. 6.1 и стабильности ферромагнитного состояния в α-, γ- и ε-фазах железа в разд. 8.

Структура *рассчитанных* значений плотности состояний, представленная на рис. 26, проявляется ***на эксперименте*** в поведении тепловой константы электронов γ для немагнитных $4d$ и $5d$ рядов

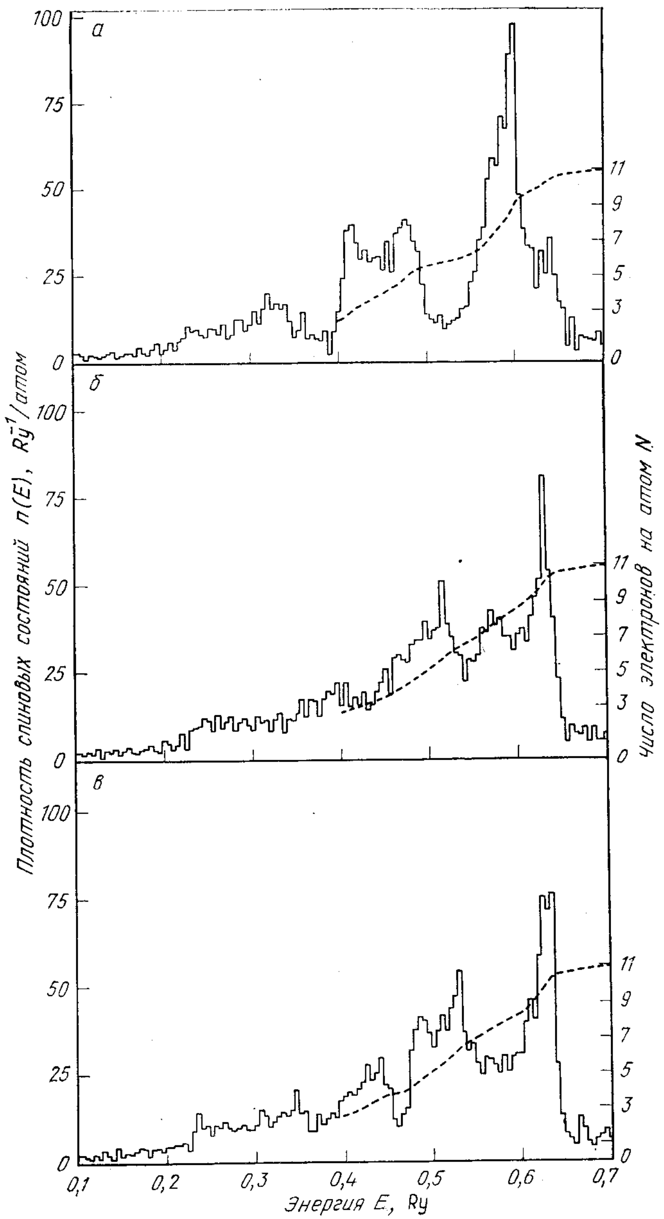


Рис. 26. Плотность состояний для о. ц. к. (*а*), г. ц. к. (*б*) и г. п. у. (*в*) модельного переходного металла (пунктирная линия — интегральная плотность состояний) [103]

переходных металлов. Из уравнений (53), (55) и (56) следует, что электронная теплоемкость

$$C = \gamma T, \qquad (108)$$

где

$$\gamma = {}^1/_3\pi^2 k_B^2 n(E_F). \qquad (109)$$

Поэтому в пренебрежении всеми эффектами перенормировки, такими как усиление электрон-фононной массы, линейная зависимость теплоемкости позволяет непосредственно измерять плотность состояний на уровне Ферми. Из рис. 27 видно, что Н—ПСЭ—СС плотности состояний, представленные на рис. 26, достаточно хорошо отражают экспериментально измеренное изменение γ в зависимости от номера элемента в ряду периодической системы.

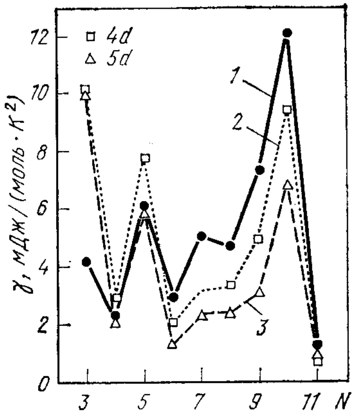


Рис. 27. Сравнение теоретических (*1*) и экспериментальных (*2*, *3*) значений теплоемкостей. Теоретические значения получены из уравнения (109) и рис. 26 в пренебрежении изменениями плотности состояний из-за изменений ширины зоны или перенормировки масс

4.3. ОБЪЕМНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

На рис. 28 представлена объемная зависимость энергетических зон 4*d* ряда переходных металлов Y, Tc и Ag, которые были рассчитаны Петтифором [107] на основе приближения атомных сфер Андерсена [1, 2]. Подобные зоны были получены в работе [34] для 3*d* ряда металлов Ti и Cu с использованием приближения перенормированных атомов [143]. Из рис. 28 видно, что дно ПСЭ *sp*-зоны Γ_1, оценка которого была сделана по теории ФЛП, хорошо описывается выражением Фрелиха—Бардина (87). Полученные значения R_c *с точностью* 1 % совпадают с положением внешнего узла 5*s* радиальной волновой функции свободного атома. Это есть количественная демонстрация того, что именно ограничение остовой ортогональности ответственно за быстрый рост энергии Γ_1 и что внешний узел валентного *s*-электрона является хорошей оценкой размера *s*-остова.

Когда атомы собираются вместе из «бесконечности», чтобы образовать твердое тело, *d*-уровень свободного атома расширяется в зону состояний шириной W (см. рис. 24 и 28). Хайне [53] показал, что граничные условия Вигнера—Зейца подразумевают изменение $W \sim S^{-5}$. Предполагая степенную зависимость W от S, можно записать

$$W = W_0 (S_0/S)^n, \qquad (110)$$

где W_0 и S_0 — ширина d-зоны и радиус Вигнера—Зейца при *равновесном* периоде решетки переходного металла. В табл. 1 даны значения S_0, W_0 и n для $4d$ переходных металлов. Из-за большей протяженности волновой d-функции в начале ряда переходных металлов, n принимает значение ближе к четырем, чем к пяти, что, как будет показано в разд. 5.2, отражается на их

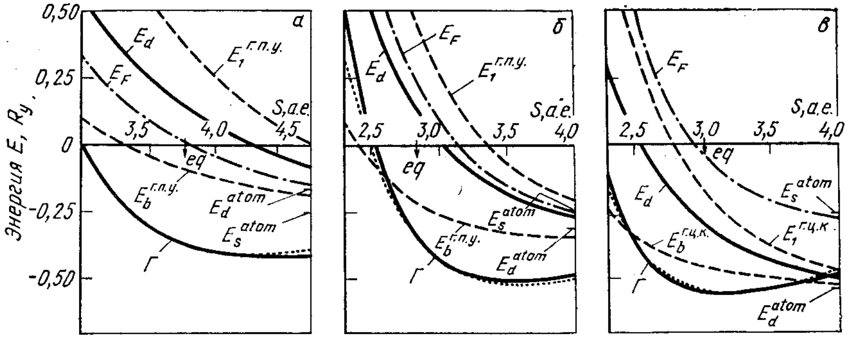


Рис. 28. Энергетические зоны как функции радиуса Вигнера—Зейца S для Y (*а*), Tc (*б*) и Ag (*в*):

... — по уравнению Фрёлиха—Бардина (87) для дна зоны проводимости; *eq* — наблюдаемые равновесные радиусы Вигнера—Зейца

объемных свойствах. Значения ширины зоны W для $3d$, $4d$ и $5d$ рядов даны в работе [49, табл. 24-4]. Ширина зон $3d$ и $5d$ рядов соответственно на ~30 % меньше и ~20 % больше, чем ширина зоны $4d$ ряда.

Центр тяжести СС—d зоны E_d, как показано на рис. 28, *экспоненциально* смещается вверх [107] с уменьшением объема, поскольку внутри сферы Вигнера—Зейца потенциал перенормируется из-за возрастания плотности электронного заряда [34]. Перенормировка положения d-уровня свободного атома играет важную роль в энергетике переходных металлов и будет обсуждаться в разд. 5.2.

Различные объемные зависимости ПСЭ—sp и СС—d зон, приведенные на рис. 28, приводят к изменению относительного заполнения этих двух зон с объемом. Это иллюстрируется рисунком 4 в [107], где Y и Zr демонстрируют быстрый рост заполнения d-зоны при сжатии, т. к. при этом d-зона расширяется и дно sp-зоны поднимается (ср. рис. 28, *а*). Обычно Γ_1, поднимаясь, проходит через уровень Ферми E_F, при этом все ПСЭ—sp состояния освобождаются в СС—d состояния и N_d = N. Кроме того, переходные металлы с заполненными более чем на половину d-зонами проявляют замечательное постоянство N_d для объемов вблизи *равновесных* значений, поскольку влияние sp-остова в значительной степени компенсируется быстрым ростом E_d из-за возрастающего кулоновского отталкивания между d-электронами (см. рис. 28, *в*). Однако при очень высоких давлениях дно sp-зоны

Таблица 1. Равновесные значения радиуса Вигнера—Зейца S_0 и параметров d-зоны для элементов $4d$ ряда [107]

Параметр	Элемент								
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
S_0, а. е.	3,76	3,35	3,07	2,93	2,84	2,79	2,81	2,87	3,02
W_0, эВ	6,3	7,8	9,3	9,5	9,1	8,5	7,6	6,0	3,9
n	3,9	4,0	4,1	4,3	4,5	4,6	4,8	5,1	5,6
n/S_0	1,03	1,19	1,33	1,47	1,58	1,65	1,71	1,77	1,84

обычно поднимается и проходит через уровень Ферми, так что переходные металлы с *десятью* валентными электронами (Ni, Pd и Pt) могут стать сверхпроводящими [85]. Мы вернемся к этой зависимости заполнения d-зоны от объема и размера остова при обсуждении устойчивости кристаллической структуры в разд. 6.

5. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА

5.1. ПРОСТЫЕ МЕТАЛЛЫ

В рамках приближения *свободных электронов* полная энергия на электрон может быть записана (см. например, [55]) как

$$U_{eg} = 2{,}21/r_s^2 - 0{,}916 r_s - (0{,}115 - 0{,}0313 \ln r_s), \qquad (111)$$

где r_s — радиус сферы, которая содержит один электрон, так что

$$r_s = Z^{-1/3} S \qquad (112)$$

для металла с валентностью Z и радиусом Вигнера—Зейца S. Первый член уравнения (111) представляет собой среднюю *кинетическую* энергию газа свободных электронов, а именно $^3/_5 E_F$, где E_F находится по уравнению (53). Второй член — обменная энергия, которая является притягивающей, поскольку электроны с параллельными спинами удалены друг от друга из-за принципа Паули, что приводит к более слабому взаимному кулоновскому отталкиванию. Третий член является энергией корреляции, которая дает дополнительное уменьшение энергии в результате динамических корреляций между электронами. Из уравнения (111) следует, что газ свободных электронов находится в равновесии при r_s = 4,2 а. е. с энергией связи на электрон, равной 0,16 Ry или 2,2 Эв.

Если газ электронов оказывается возмущенным в *первом приближении* из-за наличия ионной решетки [37, 49, 55], то полная энергия связи *на атом*

$$U = (U_{eg} + U_{ion}), \qquad (113)$$

где

$$U_{ion} = -(3Z/S)\,[1 - (R_c/S)^2] + 1{,}2Z/S. \qquad (114)$$

Первый и второй члены в уравнении (114) дают энергии соответственно электрон-ионного [см. уравнение (87)] и электрон-электронного потенциалов. Потенциальная энергия была оценена в приближении Вигнера—Зейца [144], при этом пренебрегалось кулоновским взаимодействием между *разными* ячейками Вигнера—Зейца, поскольку они электрически нейтральны. В рамках приближения свободных электронов ионный остов рассматривался как размытый однородный положительный фон, так что суммарная потенциальная энергия равнялась нулю и U_{ion} исчезала.

Равновесный радиус Вигнера—Зейца S_0, который находится из уравнения (113), исходя из требования стационарности U, зависит непосредственно от остового радиуса R_c согласно уравнению

$$(R_c/S_0) = 1/5 + 0{,}102/Z^{2/3} + 0{,}0035S_0/Z - 0{,}491/Z^{1/3}S_0, \qquad (115)$$

где четыре члена являются кулоновским, обменным, корреляционным и кинетическим вкладом соответственно. В работе [37] экспериментальные значения радиуса Вигнера—Зейца были использованы для определения эффективного радиуса ашкрофтова полого ядра R_c из уравнения (115). Результирующие значения приведены в табл. 2, где, как и ожидалось, по мере следования вниз по любой выбранной группе Периодической таблицы размер остова возрастает. Из табл. 2 ясно, что только натрий имеет равновесное значение r_s, близкое к величине для газа свободных электронов, 4.2 а. е.

Объемный модуль упругости (или обратная сжимаемость)

$$B = V\,(d^2U/dV^2) \qquad (116)$$

может быть записан, используя уравнения (113) и (115), в равновесии как

$$B/B_{ke} = 0{,}200 + 0{,}815R_c^2/r_s, \qquad (117)$$

где вклад корреляций опущен, так как он составляет менее нескольких процентов; B_{ke} — объемный модуль упругости газа невзаимодействующих свободных электронов:

$$B_{ke} = 0{,}586/r_s^5. \qquad (118)$$

Из уравнения (117) и табл. 2 следует, что наличие ионного остова является решающим для получения реалистических значений объемного модуля упругости в простых металлах, как это было впервые показано в работе [8]. Однако простое выражение *первого* порядка, даваемое уравнением (117), приводит к большим ошибкам для поливалентных металлов с валентностью большей, чем два, поскольку вклад *второго* порядка не является пренебрежимо малым и его надо учитывать [8]. Из табл. 2 видно также, что благородные металлы не описываются ПСЭ — теоретические объемные модули оказываются в пять раз меньше измеренных (см. 5.2).

Таблица 2. Равновесные объемные свойства простых и благородных металлов [37]

Металл	Параметр						
	Z	U_{coh}/Z, эВ/электрон	S_0, а. е.	r_s, а. е.	R_c, а. е.	B/B_{ke}^*	B/B_{ke}^{**}
Li	1	1,7	3,27	3,27	1,32	0,63	0,50
Na	1	1,1	3,99	3,99	1,75	0,83	0,80
K	1	0,9	4,87	4,86	2,22	1,03	1,10
Rb	1	0,9	5,31	5,31	2,47	1,14	1,55
Cs	1	0,8	5,70	5,70	2,76	1,29	1,43
Be	2	1,7	2,36	1,87	0,76	0,45	0,27
Mg	2	0,8	3,35	2,66	1,31	0,73	0,54
Ca	2	0,9	4,12	3,27	1,73	0,95	0,66
Sr	2	0,9	4,49	3,57	1,93	1,05	0,78
Ba	2	0,9	4,67	3,71	2,03	1,11	0,84
Zn	2	0,7	2,91	2,31	1,07	0,60	0,45
Cd	2	0,6	3,26	2,59	1,27	0,71	0,63
Hg	2	0,3	3,35	2,66	1,31	0,73	0,59
Al	3	1,1	2,99	2,07	1,11	0,69	0,32
Ga	3	0,9	3,16	2,19	1,20	0,74	0,33
In	3	0,9	3,48	2,41	1,37	0,83	0,39
Tl	3	0,6	3,58	2,49	1,43	0,87	0,39
Cu	1	3,5	2,67	2,67	0,91	0,45	2,16
Ag	1	3,0	3,02	3,02	1,37	0,71	2,94
Au	1	3,8	3,01	3,01	1,35	0,69	4,96

* По уравнению (117). ** Эксперимент.

Энергия *когезии* простых металлов, как видно из табл. 2, составляет ~1 эВ на *валентный электрон*. Например, Na, Mg и Al имеют энергию когезии соответственно 1,1, 0,8 и 1,1 эВ/электрон. Это на порядок меньше, чем соответствующие энергии *связи*, полученные по уравнению (113), причем экспериментальные значения составляют 6,3, 12,1 и 18,8 эВ/электрон соответственно. Хотя теория возмущений ПСЭ может дать хорошие оценки *объемных* свойств, таких как равновесный атомный объем, структурная стабильность и теплота образования, на ее основе нельзя получить надежные значения энергии когезии, для расчета которой необходимо аккуратное сравнение со *свободным* атомом, чьи волновые функции не описываются, как слабовозмущенные плоские волны.

Необходимо, таким образом, проделать *одинаковые* вычисления как для свободного атома, так и для конденсированного состояния, как, например, это сделано в работах [91, рис. 1; 144, рис. 21]. Отметим, однако, что для натрия уравнения (111)—(114) дают *объемную* энергию связи, которая очень близка к полученной в работе [144, см. уравнение (90)], так как дополнительный обменный, корреляционный и представляющий собственную энер-

гию члены в уравнениях (113) и (114) дают полный вклад менее, чем 0,01 эВ на атом натрия. Челиковский [17] связал энергию когезии простых металлов с изменением кинетической энергии, которое сопровождает трансформацию экспоненциально затухающей волновой функции свободного атома в плоские волны. В соответствии с табл. 2 и рис. 20 необходимо учесть дополнительный вклад *нелокальной* объемной связи, чтобы получить более сильную когезию Li и Be и более слабую когезию Zn, Cd и Hg. Аномально большая когезия благородных металлов Cu, Ag и Au будет обсуждаться в следующем разделе.

5.2. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Теоретические значения, представленные на рис. 1, были получены [91] путем решения уравнения Шредингера (1) с потенциалом

$$v(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}), \tag{119}$$

где v_H — обычный потенциал Хартри; v_{XC} — обменно-корреляционный потенциал, оценка которого была сделана в приближении функционала локальной плотности (ФЛП) [59, 74], т. е.

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{d}{d\rho}[\rho\varepsilon_{XC}(\rho)]. \tag{120}$$

Здесь ε_{XC} — обменная и корреляционная энергия на электрон в однородном электронном газе плотностью ρ. Из уравнений (111) и (120) следует, что *обменный вклад* в потенциал

$$v_X(\vec{r}) = {}^4/_3\varepsilon_X(\vec{r}), \quad \text{где} \tag{121}$$

$$\varepsilon_X(\vec{r}) = -1{,}477\,[\rho(\vec{r})]^{1/3}. \tag{122}$$

Таким образом, обменный потенциал изменяется как корень кубический из *локальной* плотности, что связано с невозможностью непосредственного соседства электронов с параллельными спинами [128].

Полная энергия не может быть записана просто как сумма по занятым одноэлектронным значениям энергии E_i уравнения Шредингера, потому что собственное значение E_i для i-того электрона содержит потенциальную энергию взаимодействия с j-том электроном и наоборот. Следовательно, $E_i + E_j$ *дважды учитывает энергию* кулоновского взаимодействия между электронами i и j. Тогда полная энергия в приближении ФЛП

$$U = \sum_i E_i - \frac{1}{2}\int\int \frac{2\rho(\vec{r})\,\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}\,d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r})\,[v_{XC} - \varepsilon_{XC}]\,d\vec{r}, \tag{123}$$

где второй и третий члены корректируют «двойной учет» кулоновской и обменно-корреляционной энергии соответственно. Потенциальная энергия записана в уравнении (123) в приближении сферы Вигнера—Зейца, при этом опущено кулоновское взаимодействие между соседними ячейками Вигнера—Зейца или вклад Моделунга. (Заметим, что $e^2 = 2$ в атомных единицах, это учитывается множителем два в подынтегральном выражении кулоновского интеграла.)

Наличие дважды учитываемого вклада в уравнение (123) не позволяет непосредственно интерпретировать *полную* энергию через одноэлектронные собственные значения E_i, поведение которых рассмотрено в предыдущих разделах. Например, как можно видеть из рис. 28, *б*, сама по себе одноэлектронная сумма не приведет к появлению связи в Tc, потому что собственные значения d-электронов при равновесных атомных размерах везде выше, чем d-уровень свободного атома. Включение дважды учитываемого члена является решающим для связи, так как он определяет в значительной степени сдвиг центра тяжести d-зон E_d из-за перенормировки потенциала при изменении объема. В меди, например, Джелатт и др. [34] обнаружили, что составляющая 78,6 эВ/атом энергия сдвига зон, который сопровождает образование объемного металла, почти полностью погашается за счет изменения дважды учитываемого члена, равного 77,7 эВ/атом. Остающийся чисто отталкивающий вклад $\sim$1 эВ/атом типичен для $3d$ и $4d$ ряда переходных металлов [34, рис. 4].

Проблемы, связанные с двойным учетом, можно обойти, если работать не с полной энергией, а с *изменением первого порядка* энергии, происходящем при изменении объема сферы Вигнера—Зейца в массивном металле [106], или при изменении расстояния между ядрами в двухатомной молекуле [108]. Исходя из теоремы о вириале в форме, полученной Либерманом [79], или из выражения (123) для полной энергии и следуя [95], можно записать [106, 108] изменение первого порядка *полной энергии* в пренебрежении вкладом Маделунга как

$$\delta U = \sum_i \delta E_i, \tag{124}$$

где δE_i — изменение первого порядка *собственного значения*, которое сопровождает изменение первого рода объема или расстояния в *условиях, когда потенциал сохраняется замороженным*. Применимость в *общем случае* этого результата *первого порядка* была доказана Андерсеном [3] для силовых задач, включая произвольные смещения атомов, и Норсковым [96] для проблем внедрения, включая изменение локального атомного окружения (см. разд. 7). Авторы работ [86, 125] продемонстрировали применимость уравнения (124) для оценки структурных различий энергий (см. разд. 6).

Выражение первого порядка (124) важно, поскольку оно позволяет прямо определить роль валентных *sp*- и *d*-электронов, которую они играют в энергетике массивных переходных металлов. Собственные состояния могут быть разложены внутри сферы Вигнера—Зейца на различные компоненты угловых моментов, так что уравнение (124) запишется в виде

$$\Delta U = -P\,\delta V = \sum_l \int^{E_F} dE n_l(E)\,\delta E_l, \tag{125}$$

где n_l (E) — парциальная плотность состояний, связанная с угловым моментом l; δE_l — соответствующее изменение первого рода собственного значения, которое выражается через логарифмическую производную радиальной функции R_l на радиусе Вигнера—Зейца. Работая в рамках приближения атомных сфер Андерсена [1], можно записать *парциальные давления* P_l [106] непосредственно через параметры, описывающие энергетические зоны:

$$3P_{sp}V = 3N_{sp}(\Gamma_1 - \varepsilon_{XC}) + 2U_{sp}^{ke}, \tag{126}$$

$$3P_dV = 2N_d(E_d - \varepsilon_{XC})/m_d + 5U_d^{bond}; \tag{127}$$

$$U_{sp}^{ke} = \int^{E_F} (E - \Gamma_1)\,n_{sp}(E)\,dE, \tag{128}$$

$$U_d^{bond} = \int^{E_F} (E - E_d)\,n_d(E)\,dE, \tag{129}$$

где $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}$ (S); m_d — эффективная масса для *d*-зоны, которая связана с шириной W соотношением $W = 25/(m_d S^2)$. Для простоты дополнительные малые вклады в уравнения (126) и (127) в настоящем обсуждении были опущены [см. 109, уравнения (13) и (14)].

Парциальное давление P_{sp} включает два члена, которые дают изменения первого порядка *дна* *sp*-зоны (Γ_1) и *кинетической* энергии. В отсутствие гибридизации с *d*-зоной n_{sp} (E) подобна таковой для свободных электронов, и уравнение (126) связывает ее с давлением, которое можно получить из выражения для простых металлов (113), если пренебречь корреляцией. Это следует из уравнений (119), (121) и (87), поскольку в рамках теории ФЛП дно зоны дается выражением

$$\Gamma_1 = \Gamma_1^{WS} + 2{,}4Z/S + {}^4/_3\varepsilon_X, \tag{130}$$

где учитывается, что на электрон кроме псевдопотенциала ионного остова действует также среднее поле Хартри валентных электронов и объемный потенциал v_X.

Парциальное давление P_d также состоит из двух членов, которые дают изменения первого порядка *центра тяжести* *d*-зоны

(E_d) и энергию *d-связи*. В отсутствие гибридизации можно предположить, что зависимость n_d (E) имеет прямоугольную форму (см. рис. 24), так что из уравнения (129) энергия *d*-связи может быть записана как

$$U_d^{bond} = -{}^1/_{20} W N_d(10 - N_d). \tag{131}$$

Полагая, что E_d—E_d^{atom} и $W \sim S^{-5}$, можно проинтегрировать P_d по объему и получить *d* вклад в энергию *когезии*:

$$U_d = N_d\left(E_d - E_d^{atom}\right)/4m_d + N_d\left({}^4/_3E_d^{atom} - \varepsilon_{XC}\right)/2m_d + U_d^{bond}. \tag{132}$$

Из рис. 28, *а* следует, что для Тс при равновесном объеме $E_d - E_d^{atom} = 6$ эВ, $4/3E_d^{atom} - \varepsilon_{XC} = 1$ эВ, а $m_d = 5$. Поэтому при $W = 10$ эВ и $N_d = 6$ (см. табл. 2) получим

$$U_d = 1{,}8 + 0{,}6 - 12 = -10 \text{ эВ/атом}, \tag{133}$$

что разумно согласуется с ФЛП значением энергии когезии, равным —8 В/атом, представленным на рис. 1.

Доминирующий вклад в *энергию когезии* переходных металлов дает, таким образом, член *d*-связи [см. уравнение (132)], что отмечалось в работах [31, 32, 34]. Согласно уравнения (131), он изменяется параболически с заполнением зоны и определяет наблюдаемое изменение энергии когезии в 4*d* и 5*d* *немагнитных* рядах, показанное на рис. 1. Этот вклад достигает максимального значения $-5W/4$ для $N_d = 5$, когда заняты все связанные и свободны все антисвязанные состояния. Из уравнения (132) видно, что сдвиг центра тяжести вклада *d*-зоны $N_d\left(E_d - E_d^{atom}\right)$ уменьшается по крайней мере на порядок за счет множителя $(4m_d)^{-1}$, что, таким образом, *аналитически* определяет сокращение, возникающее из-за дважды учитываемого члена в уравнение (123).

На рис. 29 показаны *sp* и *d* парциальные давления для Тс. Как ожидалось из уравнения (131), имеется большой вклад *притяжения* *d*-связи, который собирает атомы вместе, чтобы увеличить силу связи. Ему противодействует при $S < 3{,}5$ а. е. быстро возрастающий вклад *отталкивания* центра тяжести *d*-зоны, который отражает перенормировку E_d. Полное результирующее *d* парциальное давление является *притягивающим* при равновесном значении объема Тс (см. рис. 29, *б*). Как ожидалось из поведения Γ_1 (см. рис. 28, *б*), дно *sp*-зоны дает вклад притяжения для больших величин *S*, но вблизи равновесного объема появляется *отталкивание*, так как Γ_1 сдвигается вверх по энергии. Таким образом, если в простых металлах этот вклад является вкладом притяжения, поскольку объем иона составляет лишь ~10 % от атомного объема (см. рис. 21 и табл. 3), то в переходных металлах он дает отталкивание, потому что доля ионного остова возрастает из-за уменьшения атомного объема (ср. рис. 1). Вместе с вкла-

Таблица 3. Значения λ для 3d, 4d и 5d рядов переходных металлов

Период	Элемент и значение λ, (а. е.)$^{-1}$							
3	Sc 1,08	Ti 1,23	V 1,37	Cr 1,49	Mn 1,61	Fe 1,74	Co 1,88	Ni 2,02
4	Y 1,08	Zr 1,23	Nb 1,37	Mo 1,49	Tc 1,60	Ru 1,72	Rh 1,85	Pd 2,02
5	Lu 1,11	Hf 1,25	Ta 1,38	W 1,49	Re 1,60	Os 1,72	Ir 1,84	Pt 2,01

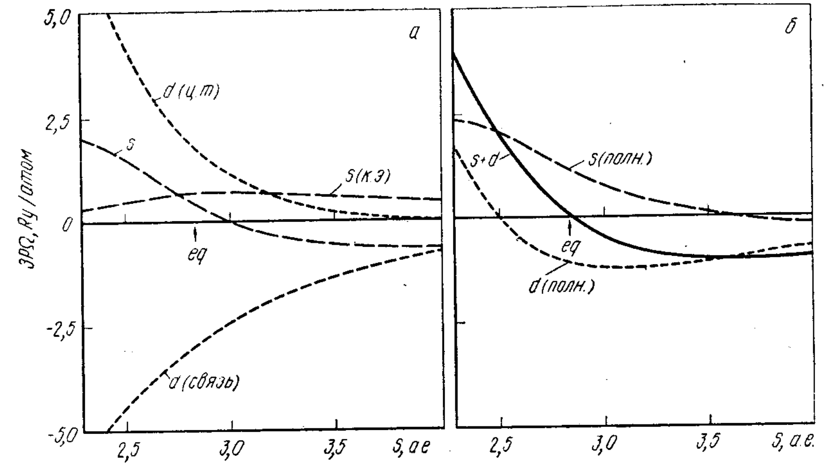


Рис. 29. Отдельные (*а*) и полные (*б*) *sp* и *d* парциальные давления как функции радиуса Вигнера—Зейца для Tc [109]:

eq — наблюдаемый равновесный радиус Вигнера—Зейца; ц. т. — центр тяжести; к. э. — кинетическая энергия; *s* на рис. 29, *а* обозначает *s* (остов)

дом *sp* кинетической энергии, вклад дна *sp*-зоны обеспечивает необходимое отталкивание, противодействующее в равновесии притягивающему *d* парциальному давлению.

Размер атома переходного металла, который определяется равновесным атомным объемом чистого металла, не является необходимой величиной при обсуждении энергетики сплавов. Мы уже видели, что он оказывается очень чувствительным к природе локального атомного окружения, так как за асимметричный параболический ход равновесного радиуса Вигнера—Зейца в немагнитном 4*d* ряду, изображенный на рис. 1, отвечает вклад *d*-зоны. Это можно продемонстрировать, модифицируя простую модель [23] и аппроксимируя полную энергию переходного металла выражением

$$U = U^{rep} + U_d^{bond}, \qquad (134)$$

где вклад Борна—Майера

$$U^{rep} = aN^2 e^{-2\lambda S}, \qquad (135)$$

причем *a* — константа для данного ряда. Такая форма предполагается природой вклад а отталкивания центра тяжести *d*-зоны, данного в уравнении (132) и на рис. 29, хотя мы приняли, что U^{rep} пропорционально N^2, а не N_d^2, имея в виду, что *sp*-электроны также дают вклад в отталкивание. Вклад *d*-связи [уравнение (134)] пропорционален ширине зоны *W*, которая, как предполагается, должна изменяться экспоненциально:

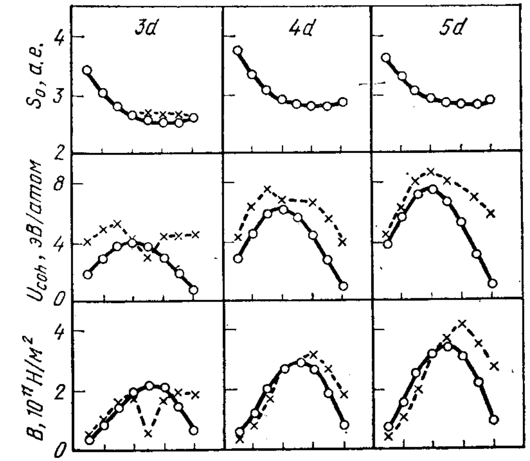


Рис. 30. Теоретические (○) и экспериментальные (×) значения равновесного радиуса Вигнера—Зейца S_0, энергии когезии U_{coh} и модуля объемного сжатия *B* для 3*d*, 4*d* и 5*d* рядов переходных металлов

$$W = b\lambda^2 e^{-\lambda S}, \qquad (136)$$

где *b* — константа для данного ряда.

Энергию когезии, равновесный радиус Вигнера—Зейца и модуль объемного сжатия находят из уравнений (134)—(136) в виде:

$$U_{coh} = U_d^{bond}/2, \qquad (137)$$

$$S_0 = [\ln(-2aN^2/U_d^{bond})]/2\lambda, \qquad (138)$$

$$B = -(\lambda^2/12\pi S_0)\, U_d^{bond}, \qquad (139)$$

где *a* и *b* для данного периода получают из известных значений модуля объемного сжатия и ширины зон 3*d* для Cr, 4*d* для Mo и 5*d* для W, при этом величины (*a*; *b*) в атомных единицах равны соответственно (24,3; 11,6), (77,2; 25,8) и (98,9; 31,9). Значение λ определяют подгонкой *немагнитного* радиуса Вигнера—Зейца в предположении, что переходный металл имеет лишь один валентный *sp*-электрон.

Из рис. 30 и табл. 3 видно, что хотя равновесный атомный объем имеет минимум вблизи $N = 8$, величина λ изменяется почти *линейно* вдоль ряда, как ожидалось для параметра, характери-

зующего свободный атом (ср. рис. 4, 5 и 7). Поэтому, хотя Mo и Ag имеют практически один и тот же размерный фактор и их равновесные радиусы Вигнера—Зейца равны 2,93 и 2,02 а. е., они не смешиваются, так как при этом Mo потеряет большую часть своего притягивающего вклада d-связи в окружении Ag. При равновесном атомном объеме логарифмическая производная ширины зоны (—λ), предсказываемая этой моделью, находится

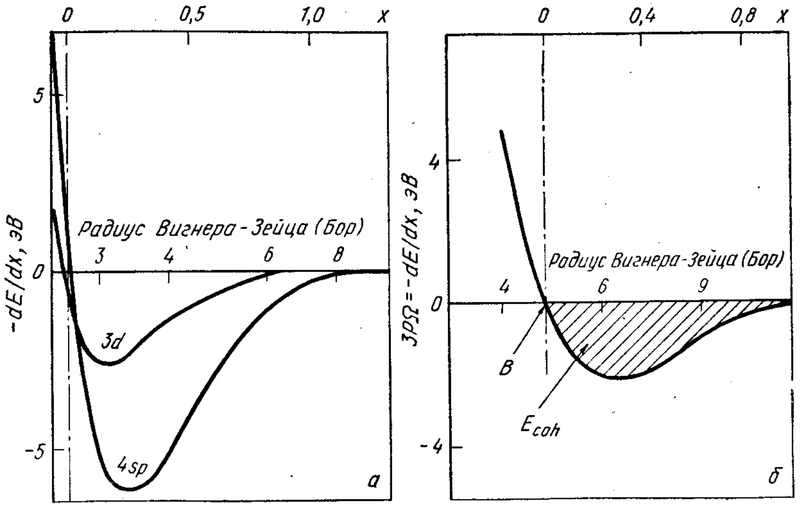


Рис. 31. Значения sp и d парциальных давлений для Cu (a) и sp давлений для K ($б$) как функции радиуса Вигнера—Зейца. Независимая переменная x есть логарифм отношения постоянной решетки a (или радиуса Вигнера—Зейца S) к ее равновесному значению a_0 (или S_0), так что равновесие соответствует нулевому значению x на верхней горизонтальной оси. Энергия когезии E_{coh}, связанная с данной кривой давления, представляет собой площадь между кривой и осью:

$$E_{coh} = \int_0^\infty (dE/dx)\, dx; \quad B = d\,(dE/dx)/dx$$

в хорошем согласии со значением, полученным из первых принципов $(-n/S_0)$, как можно видеть, сравнивая табл. 1 и 2 для $4d$ ряда.

Эта простая модель оказывается несостоятельной в конце ряда благородных металлов, потому что отталкивающий вклад Борна—Майера в уравнении (134) не описывает достаточно корректно поведение d-электронов. Это можно видеть на рис. 31, где d парциальное давление в меди является *притягивающим* при равновесном атомном объеме, при этом d-электроны определяют ~25 % энергии когезии [146]. Следовательно, как впервые было указано в работе [75], заполненная d-оболочка в меди взаимодействует притягивающим образом, а не отталкивающим, как предполагает

вклад Борна—Майера. Это связано со вторым членом уравнения (132), доминирующим при больших атомных объемах. Кроме того, sp парциальное давление Cu также является в большей степени притягивающим, чем в случае K, из-за неполного экранирования остова ионов Cu валентными $3d$-электронами. Окончательный результат заключается в следующем: тогда как простой металл (K) имеет энергию когезии 0,9 эВ/атом и модуль объемного сжатия $0{,}3 \cdot 10^{10}$ Н/м², благородный металл (Cu) имеет энергию когезии 3,5 эВ/атом и модуль объемного сжатия $13{,}7 \cdot 10^{10}$ Н/м², что отражается в ходе кривых на рис. 31.

6. СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

6.1. ОДНОЭЛЕМЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Кристаллическая структура *простого* металла может быть получена (см. например, [42, 48, 55, 88]) путем возмущения газа свободных электронов до *второго* порядка в псевдопотенциале и, таким образом, обобщением выражения первого порядка (113), рассмотренного в разд. 5.1. Результирующая энергия связи на атом в прямом пространстве [28] может быть представлена в виде

$$U = ZU_{eg} - Uk_{eg}^{-1} + {}^1/_2\varphi(\vec{R} = 0;\ r_s) + {}^1/_2 \sum_{R \neq 0} \varphi(\vec{R};\ r_s), \qquad (140)$$

где k_{eg} — сжимаемость газа свободных электронов; $\varphi(\vec{R} = 0;\ r_s)$ — электростатическое взаимодействие между ионом и его собственным экранирующим облаком электронов; $\varphi(\vec{R} \neq 0;\ r_s)$ — *центральный* межатомный парный потенциал, который для локального псевдопотенциала может быть записан как

$$\varphi(\vec{R} \neq 0;\ r_s) = \frac{2Z^2}{R}\left[1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \chi(q,\ r_s)\,[\hat{v}_{ps}^{ion}(q)]^2\,\frac{\sin qR}{q}\,dq\right]; \qquad (141)$$

$\hat{v}_{ps}^{ion}(q)$ — пропорционален фурье-компоненте ионного псевдопотенциала и принимает значение $\cos qR_c$ в случае ашкрофтова потенциала [см. уравнение (84)]; $\chi(q,\ r_s)$ — функция отклика газа свободных электронов, которая экранирует ионный остов (см. например [64]). Первый член в уравнении (141) дает прямое ион-ионное кулоновское отталкивание, второй — притягивающий ион-электронный вклад.

Межатомный потенциал (141) может быть записан аналитически [112] в виде суммы затухающих осцилляторных членов, т. е.

$$\varphi(\vec{R} \neq 0;\ r_s) = (2Z^2/R) \sum_n A_n \cos(2k_n R = \alpha_n)\, e^{-\varkappa_n R}, \qquad (142)$$

где k_n и $\varkappa_n$ зависят лишь от плотности газа свободных электронов через r_s, тогда как амплитуда A_n и фаза α_n зависят также от ионного псевдопотенциала (через R_c). Межатомные потенциалы для Na, Mg и Al проиллюстрированы на рис. 32, где учтены первые три члена в уравнении (142) и использован псевдопотенциал ашкрофтова полого ядра [140]. Видно, что все три металла характеризуются вкладом отталкивания жесткого остова (штрих-пунктирная кривая), вкладом притяжения ближайшего соседства (штриховая кривая) и осциллирующим дальнодействующим вкладом (пунктирная кривая). Для очень больших межатомных расстояний первый потенциал асимптотически ведет себя как

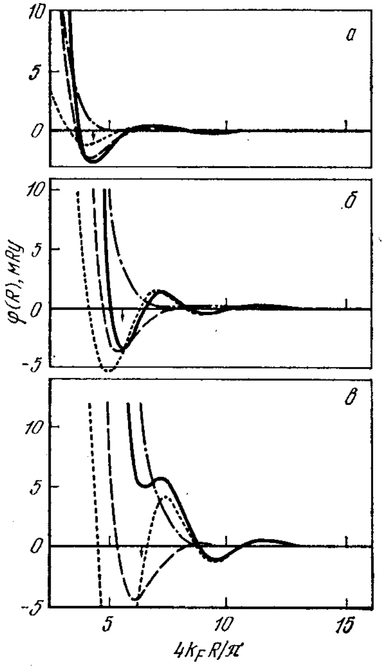


Рис. 32. Аналитический парный потенциал (сплошная кривая) с тремя отдельными вкладами (см. текст) для Na, Mg и Al. Стрелками отмечено положение двенадцати ближайших соседей в плотноупакованной, г. ц. к. и г. п. у. решетках: *а* — Na (R_c = 1,7; r_s = 2,93); *б* — Mg (1,4; 2,65); *в* — Al (1,2; 2,07)

$$\varphi(\vec{R} \neq 0;\ r_s) \approx A\,[v_{ps}(2k_F)]^2 \times \cos(2k_FR)/R^3, \qquad (143)$$

где из уравнений (52) и (112) $k_F = (9\pi/4)^{1/3}/r_s$.

Необходимо сделать предостережение относительно использования межатомных парных потенциалов для описания энергетики простых металлов. Из рис. 32 видно, что вклад парного потенциала в энергию связи натрия и магния составляет ~0,25 эВ/атом, что много меньше их энергий когезии, равных 1,1 и 1,6 эВ/атом соответственно. Более того, в алюминии парный вклад работает *против* когезии. Следовательно, не существует микроскопического обоснования для описания связи в простых металлах одним парным потенциалом. Их когезия определяется прежде всего зависящими *от объема* членами уравнения (140). Однако описание через парный потенциал оправдано для анализа проблем, связанных со *структурными* перестройками, при которых объем сохраняется, например динамики решетки, или при определении относительной устойчивости плотно- или почти плотноупакованной г. ц. к., г. п. у. и о. ц. к. решеток.

На рис. 33 сравнивается устойчивость г. ц. к., г. п. у. и о. ц. к. решеток Na, Mg и Al при уменьшении их объема почти на порядок от равновесного значения, которая была рассчитана в работах

[88, 89] с использованием обобщенного нелокального псевдопотенциала второго порядка. Показано, что под давлением Na, Mg и Al должны трансформироваться из г. п. у. → о. ц. к. → г. п. у., г. п. у. → о. ц. к. → г. ц. к. и г. ц. к. → г. п. у. → о. ц. к. соответственно. Первый из этих структурных переходов происходит примерно при 1, 57 и 130 ГПа для Na, Mg и Al соответственно, и поэтому вполне может быть подтвержден с использованием современной технологии высоких давлений. Тенденции, представленные на рис. 33, могут быть поняты из поведения первых трех вкладов в парном потенциале, приведенном на рис. 32 ([140], см. также [86]).

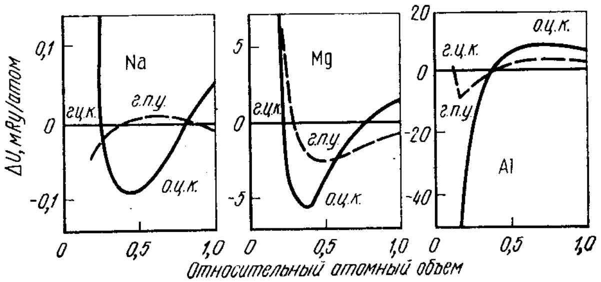


Рис. 33. Энергия о. ц. к. и г. п. у. решеток по отношению к энергии г. ц. к. решетки для Na, Mg и Al как функция их атомного объема, отнесенного к наблюдаемым значениям равновесных объемов [89]

Так как плотноупакованные структуры г. ц. к. и г. п. у. имеют одинаковые радиусы первого и второго ближайшего соседства, их относительная стабильность определяется положением их следующих нескольких соседей относительно осциллирующего хвоста дальнего порядка, представленного точками на рис. 32. Поскольку фаза этого вклада φ_3 зависит от r_s, под действием давления минимумы смещаются относительно положения соседей и плотноупакованные фазы изменяют относительную стабильность. Кроме того, конкуренция между плотноупакованными фазами и о. ц. к. определяется прежде всего вкладом двенадцати первых ближайших соседей и четырнадцати первых и вторых ближайших соседей соответственно. Хотя при равновесном объеме первые двенадцать плотноупакованных соседей попадают в минимум их парного потенциала, делая таким образом предпочтительными плотноупакованные структуры (см. рис. 32), под давлением этот минимум сдвигается и может стать устойчивой о. ц. к. фаза (см. рис. 33).

Если продолжить рассмотрение элементов в третьем ряду Периодической таблицы, мы увидим переход от металлов с *плотной упаковкой*, таких как Na, Mg и Al, к *открытой* структуре алмаза у полупроводника Si. Этот переход от плотноупакованной

к открытой структуре сопровождается 30 %-ным расширением объема, так что зависящий от объема член в энергии связи не может быть отброшен при определении структурной стабильности. Авторы работы [153] получили самостоятельное решение уравнения Шредингера для Si, используя ионный псевдопотенциал, и оценили ФЛП энергию связи [см. уравнение (123)] как функцию объема для семи различных кристаллических структур (рис. 34, *а*). Они нашли, что структура алмаза имеет самую низкую энергию,

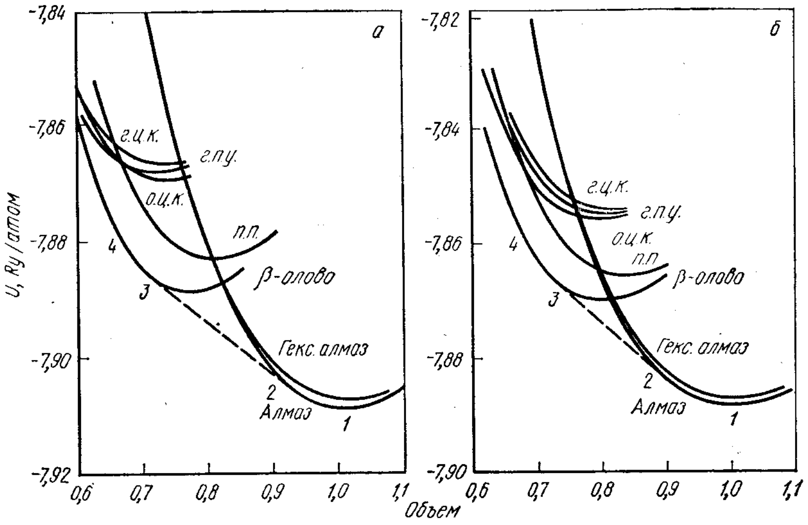


Рис. 34. Энергия связи как функция объема Si (*а*) и Ge (*б*) для семи различных кристаллических структур. Штриховая линия — общая касательная кривых энергии для полупроводниковой алмазной фазы и металлической фазы β-олова, система смещается от 1 → 2 → 3 → 4 под действием давления [152—154]

при этом рассчитанный равновесный атомный объем, энергия когезии и модуль объемного сжатия с точностью до 5 % совпадали с экспериментальными значениями. Более того, относительное упорядочение металлических о. ц. к. и г. п. у. фаз и их равновесная энергия(~0,5 эВ/атом) по отношению к структуре алмаза, находится в хорошем соответствии с величиной, полученной из эксперимента [71]. Переход к открытой полупроводниковой фазе, таким образом, дает вклад порядка 10 % в полную энергию когезии, равную 4,6 эВ/атом.

Смещаясь вниз по IV группе, мы можем видеть (см. рис. 4 и 7), что Ge очень похож на Si, остов иона которого больше на ~10 %, а Sn и Pb имеют ионный остов больше примерно на 30 и 45 % соответственно. Таким образом, кривые энергия связи — объем для Ge оказываются почти идентичными таковым для Si, за тем лишь исключением, что у него плотноупакованные структуры лежат относительно структуры алмаза ниже по энергии

на ~20 % (сравните рис. 34, *а* и *б*; [153, 154]). Дальнейший рост размера ядра при переходе от Ge к Sn ответственен, по-видимому, за структуру β-олова, которая стабилизируется только при давлении 2 ГПа, и для еще большего ядра Pb вблизи нижнего края IV группы наиболее стабильной становится плотноупакованная г. ц. к. структура.

Кристаллическая структура *переходных* металлов может быть понята из сравнения вклада *d*-связи [уравнение (129)] с полной энергией потому что он (см. разд. 5.2) определяет энергию когезии. На рис. 35 показано, что по мере заполнения разгибридизированной сильносвязанной *d*-зоны электронами, должен осуществляться следующий путь структурных изменений: г. п. у. → о. ц. к. → г. п. у. → → г. ц. к. → о. ц. к. Если не рассматривать расположенные на краю ряда благородные металлы, для которых стабильность о. ц. к. фазы нарушена, этот путь согласуется с экспериментальными данными для *немагнитных* 4*d* и 5*d* рядов. Стабильность о. ц. к. фазы в V и Cr, Nb и Mo, Ta и W, где *d*-зона заполнена почти наполовину, определяется большим удалением связи и антисвязи, которое проявляется в величине плотности состояний о. ц. к., сравнимой со случаем плотной упаковки (см. рис. 26). Появление о. ц. к. фазы в железе связано с наличием *ферромагнетизма* (см. разд. 8). Стабильность различных структур дефектов упаковки проявляет такое же осциллирующее поведение, что и кривая г. ц. к.—г. п. у. на рис. 35 [99].

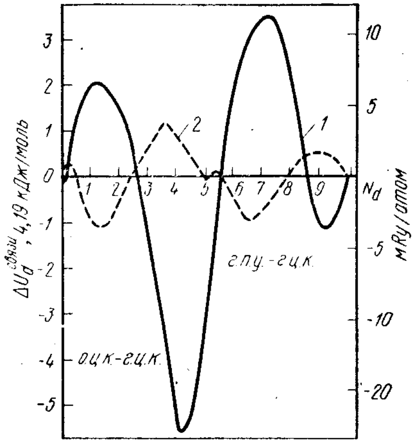


Рис. 35. Энергия *d*-связи о. ц. к. (*1*) и г. п. у. (*2*) решеток по отношению к г. ц. к. решетке как функция заполнения зоны N_d [105]

Число *d*-электронов (N_d) также влияет на структуру более тяжелых щелочных и щелочноземельных [125, 138], а также редкоземельных металлов [25]. Значение N_d растет по мере смещения вниз по группе *щелочноземельных* металлов когда *d*-зона начинает заполняться (см. рис. 20), так что Ca, Sr и Ba имеют 0,51, 0,59 и 0,87 электронов с $l = 2$ внутри сферы Вигнера—Зейца соответственно [125]. Подобным образом величина N_d возрастает под действием давления, так как *sp*-зона ПСЭ смещается вверх относительно СС—*d* зоны (ср. разд. 4.3). Скривер, используя уравнение (124), рассчитал разницу структурных энергий и обнаружил, что путь г. п. у. → г. ц. к. → о. ц. к. → г. п. у. коррелирует с возрастанием N_d, в соответствии с наблюдаемым поведе-

нием нижней части II A группы (Be, Mg : г. п. у.; Ca, Sr : г. ц. к.; Ba, Ra : о. ц. к.), а также с экспериментами под давлением. Последовательность структур трехвалентных *редкоземельных* элементов г. п. у. → Sm-типа → двойная г. п. у. → г. ц. к., которая наблюдается при уменьшении автономного номера и при увеличении давления, может быть объяснена подобным образом в терминах изменения числа d-электронов, сопровождающего переход валентности от s к d [25]. Из-за сжатия ионного остова у лантоноидов La имеет радиус остова на 20 % больше, чем Lu, что приводит к наличию у La на 0,6 d-электронов больше, чем у Lu, и появлению у него двойной г. п. у., а не г. п. у. кристаллической структуры, хотя они оба трехвалентные.

6.2. БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ

Наиболее известным примером кристаллической структуры, коррелирующей со средним числом валентных электронов на атом $\bar{Z}$, являются сплавы Юм-Розери *благородных* металлов с элементами, имеющими sp-связь, такими, как Zn, Al, Si, Ge и Sn (см. гл. 8). Если положить валентность Cu и Ag равной 1, то границы г. ц. к. α-фазы простираются до Z порядка 1,38, о. ц. к. β-фаза стабилизируется вблизи 1,48, γ-фаза — около 1,62 и г. п. у. ε-фаза — около 1,75. Мотт и Джонс [93] указали, что концентрация валентных электронов на атом для г. ц. к. и о. ц. к. структур коррелирует с числом электронов, необходимым для того, чтобы сфера Ферми свободных электронов впервые коснулась граней г. ц. к. и о. ц. к. зон Бриллюэна ($\bar{Z} = 1{,}36$ и 1,48 соответственно). Это условие удовлетворяет равенству $2k_F = |\vec{G}|$ и подразумевает, что дальнодействующие фриделевские осцилляции (143) находятся в фазе с решеткой, давая таким образом дополнительную энергию стабилизации. Однако, как обнаружили Страуд и Ашкрофт [134], это приводит лишь к тому, что г. ц. к. решетка стабилизируется в непосредственной близости к $\bar{Z} = 1{,}36$, а г. п. у. решетка оказывается наиболее стабильной при $\bar{Z} < 1{,}3$. Благородные металлы с г. ц. к. решеткой и $Z = 1$ не могут, следовательно, описываться ПСЭ приближением и корреляция $\bar{Z}$ с касанием сферы Ферми должна рассматриваться как случайная.

Джонс [70] исходил из реалистической величины запрещенной зоны Cu в точке L, которая на порядок превышает значение, ожидавшееся для случая простых ПСЭ металлов (ср. рис. 16). Эта большая величина запрещенной зоны, возникающая из-за гибридизации и условий ортогональности с лежащей ниже d-зоной [94], приводит к существенно *несферической* поверхности Ферми, которая уже в Cu с $Z = 1$ касается грани г. ц. к. зоны Бриллюэна в направлении ⟨111⟩. С о. ц. к. зоной касание происходит при $\bar{Z} = 1{,}23$. Полученные Джонсоном плотности состояний для г. ц. к. и о. ц. к. очень похожи на таковые для Be (г. ц. к.) и Li (о. ц. к.), изображенные на рис. 20, потому что он пренебрег наличием d-зоны в Cu (ср. рис. 26). Сравнивая энергии зон в г. ц. к. и о. ц. к., Джонс нашел, что г. ц. к. решетка более стабильна при $1 \leqslant \bar{Z} \leqslant 1{,}43$, но так как не было сделано сравнения с г. п. у. решеткой, вопрос о природе правил Юм-Розери остается открытым. Очень важно найти правильный подход к рассмотрению d-зоны (ср. рис. 31, *а*). Недавно было начато количественное изучение несферичности поверхности Ферми сплавов благородных металлов и рассмотрение длиннопериодных сверхрешеток [120] с помощью основанных на первых принципах ККР зонных расчетов [41] в предположении о полном разупорядочении на основе приближения когерентного потенциала (ПКП: см. например, [26]).

Известно, что кроме числа электронов на атом, важными фактами для определения структурной стабильности являются также атомный размер и электроотрицательность (см. например, гл. 8 и 9, разд. 2). Из предыдущего раздела ясно, что *радиус sp*-остова влияет на структуру элементарных металлов, потому что он определяет фазу осцилляций парного потенциала простого металла и влияет на относительное заполнение d-зоны переходного металла. Более того, как было показано в разд. 2.2, степень ковалентности или *степень ионизации AB* связи определяется как $\Delta E/W$, где $\Delta E = E_B - E_A$. Таким образом, если в элементарных металлах можно пренебречь кулоновским взаимодействием между различными ячейками Вигнера—Зейца при обсуждении относительной стабильности плотноупакованных решеток [ср. уравнение (123)], то в бинарных составах ионный маделунговский вклад для достаточно больших величин $\Delta E/W$ учитывать необходимо.

Многие авторы использовали валентность, радиус остова или положение энергетического уровня атома составляющих элементов (ср. рис. 4, 5 и 7) как основание для построения двумерных *структурных диаграмм*, цель которых — выделить характеристические области существования различных кристаллических структур бинарного состава данной стехиометрии AB_n. Например, *валентность* была использована в работах [69] и [10, 81] для построения $\bar{Z} - \Delta Z$ структурных диаграмм фаз Лавеса и составов AB и AB_3 *переходных* металлов соответственно. Кроме того, в работе [9] было показано, что экстраполяция полученного структурного графика к $\Delta Z = 0$ могла бы быть понятна в рамках теории сильной связи (СС), так как вклад СС-d дает наблюдаемую структурную последовательность фаз Лавеса ($MgCu_2 \to MgZn_2 \to MgCu_2 \to MgNi_2$) с ростом $\bar{Z}$. Радиусы s и p *ионного остова* были использованы в работах [119] и [15, 115] для построения структурных диаграмм, которые в последних двух работах охватывали также составы из атомов, не являющихся sp элементами. Металлические радиусы R_A и R_B использовали в работе [139] для расчета

диаграммы R_A/R_B от R. Относительное положение *атомного уровня энергии* ΔE учитывали в работе [14] для построения структурных диаграмм $\Delta E—\bar{Z}$ для составов с *pd*-связью AB и AB_2 стехиометрии, а в [141] получены подобные структурные диаграммы для составов из переходных металлов, но с использованием разницы значений их электроотрицательности в качестве одной из координат.

Микроскопическая теория кристаллической структуры сплавов должна зависеть от всех вышеперечисленных факторов: валентности, размера и положения атомного уровня энергии. Например, только число валентных электронов, взятое отдельно, не дает разницы между периодами, в результате такая важная характеристика, как химический сдвиг, который проявляется при смещении вниз в данной группе элементов, опускается из рассмотрения. Кроме того, радиус ионного остова сам по себе переоценивает эти изменения в группе, поскольку он более чувствителен к изменениям в строках, чем к изменениям в столбцах периодической системы (ср. рис. 7). Таким образом, если цель структурных диаграмм заключается в наилучшем разделении структур *бинарных* сплавов на *двухмерном* графике (χ_A, χ_B), то для достижения этого предела можно определить новую химическую шкалу χ. На рис. 36 приведена такая шкала, которая была определена [113] на основании требования, чтобы изменение химической координаты χ *в пределах* группы не перекрывалось и не смешивалось со значениями для соседних групп (исключением являются элементы второго ряда от B до F, которые в химическом отношении выделяются из других элементов той же группы). На χ также накладывается ограничение линейного изменения *вдоль* ряда переходных металлов, а также по *sp* элементам вправо от благородных металлов, что отражает наблюдаемую линейную вариацию обратного радиуса ионного остова (рис. 7), атомных *s*-, *p*- и *d*-уровней энергии (рис. 4 и 5) и числа валентных электронов. Размер химической шкалы фиксируется требованием, чтобы на нее укладывались значения электроотрицательности Паули для элементов от Be до F.

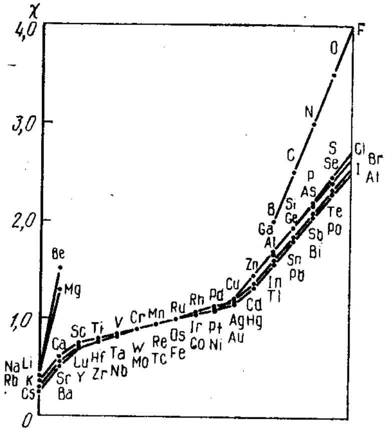


Рис. 36. Химическая шкала χ

На рис. 37 приведена структурная диаграмма для 499 бинарных AB составов, где достигнуто прекрасное структурное разделение в рамках периодической системы. Здесь не представлены 75 *октетных sp—sp* бинарных AB составов, но как группа они полностью разделяются по химической шкале χ на четыре структурные об-

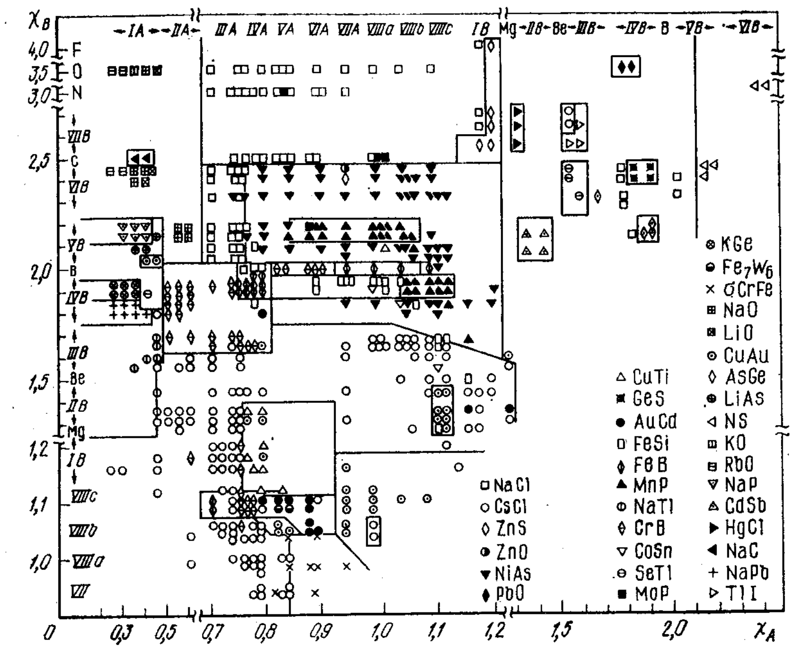


Рис. 37. Структурная диаграмма для 499 составов сплава AB [113]

ласти [113]: NaCl, CsCl, ZnS и ZnO. Микроскопическую природу различных структурных областей, представленных на рис. 37, еще предстоит детализировать.

7. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

Простая, но удачная полуэмпирическая схема расчета теплоты образования бинарных сплавов была разработана Мидемой и др. [87], охарактеризовавшими каждый элемент Периодической таблицы парой координат φ^* и $\rho^{1/3}$. Тогда теплота образования бинарного AB сплава может быть записана (в простейшем случае) как

$$\Delta H = -P(\Delta\varphi^*)^2 + Q(\Delta\rho^{1/3})^2, \tag{144}$$

где P и Q — положительные константы. Вклад притяжения зависит от разницы работы выхода элементов $\Delta\varphi$ (преобразованной затем в $\Delta\varphi^*$) и по своей сути идентичен паулинговскому [100] вкладу электроотрицательности. Отталкивающий член зависит от разницы корней кубических из плотностей электронов на границах основной сферы Вигнера—Зейца ($\Delta\rho^{1/3}$) и, как было показано, возникает из-за искажений плотности заряда на поверхности раздела AB. Уравнение (144) оказалось полезным для получения количественных значений теплоты образования. В этом разделе будет рассмотрена микроскопическая природа отталкивающего и

притягивающего вкладов в ΔH в свете нашего понимания когезии элементарных металлов (см. разд. 5 и 6).

Выражение Мидемы (144) было наиболее успешно использовано при рассмотрении бинарных сплавов переходных металлов, которые хорошо описываются приближением сильной связи. По аналогии с фриделевским рассмотрением [31] когезии чистых переходных металлов можно аппроксимировать зону AB сплава [110] прямоугольной плотностью состояний шириной W_{AB} (рис. 38). Из теории сильной связи следует [21], что

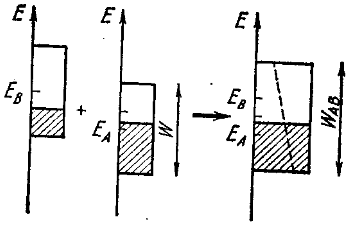


Рис. 38. Модель прямоугольной d-зоны, описывающая образование сплава AB; штриховая прямая разделяет парциальные плотности состояний, связанные с атомами A и атомами B

$$W_{AB}^2 = W^2 + 3(\Delta E_d)^2, \qquad (145)$$

это обобщает менее яркий результат уравнения (37) на случай массивного металла. Первый член представляет собой вклад в квадрат ширины зоны сплава, возникающий из-за связей с ближайшими соседями, тогда как второй член отражает усиление связи в сплаве из-за ионности, мера которой определяется выражением $\Delta E_d = E_d^B - E_d^A$ [ср. уравнение (40)]. Таким образом, ширина зоны сплава

$$W_{AB} = [1 + 3(\Delta E_d/W)^2]^{1/2}\, W. \qquad (146)$$

Теперь можно непосредственно определить теплоту образования. Заполняя зону сплава средним числом d-электронов на атом ($\bar{N}_d$) и сравнивая получающуюся энергию зоны с величиной, определенной для зон чистых металлов, шириной W (как показано на рис. 38), находим вклад в теплоту образования ΔH_0:

$$\Delta H_0/W = -{}^1/_{80}(\Delta N_d)^2 - {}^1/_2\,\Delta N_d(\Delta E_d/W) - {}^3/_{40}\bar{N}_d(10 - \bar{N}_d)(\Delta E_d/W)^2. \qquad (147)$$

Здесь уравнение (146) было разложено до второго порядка и принято, что $\Delta H_d = N_d^B - N_d^A$. Кроме того, имеется еще вклад ΔH_1, связанный с тем, что основные равновесные атомные объемы ΔV_A и ΔV_B как правило различаются, так что энергия d-связи чистого A и B компонентов определяется соответственно значениям W_A и W_B, а не W, как показано на рис. 38. Полагая, что ширина зоны изменяется обратно пропорционально объему в степени пять третьих {ср. уравнение (110), [53]}, объем сплава $V_{AB} = \bar{V} = {}^1/_2(V_A + V_B)$ по закону Вегарда, тогда

$$\Delta W = W_B - W_A = -{}^5/_3 W(\Delta V/\bar{V}). \qquad (148)$$

Получающиеся изменения энергии связи из-за замены ширины зон составляющих металлов W на W_A и W_B соответственно имеют вид

$$\Delta H_1/W = -{}^1/_{24}(5 - N_d)\,\Delta N_d(\Delta V/\bar{V}). \qquad (149)$$

Выражения (147) и (149) можно еще больше упростить в случае бинарных сплавов из переходных металлов, состоящих в одном и том же ряду. Выбирая $4d$ ряд, поскольку рассмотрение $3d$ ряда более сложно из-за наличия магнетизма (см. разд. 8), мы можем записать $\Delta E_d = -N_d$ эВ (см. рис. 5) и $V = V(N_d)$ (см. рис. 30). Подставляя результат в уравнения (147) и (149) и беря $W = 10$ эВ из табл. 1, получаем теплоту образования (эВ/атом) до второго порядка малости:

$$\Delta H = [f_0(\bar{N}_d) + f_1(\bar{N}_d)](\Delta N_d)^2, \qquad (150)$$

где

$$f_0(\bar{N}_d) = {}^1/_8[1 - {}^3/_{50}\bar{N}_d(10 - \bar{N}_d)]; \qquad (151)$$

$$f_1(\bar{N}_d) = -{}^1/_{24}(5 - \bar{N}_d) \times (d \ln V/dN_d)\,\bar{N}_d. \qquad (152)$$

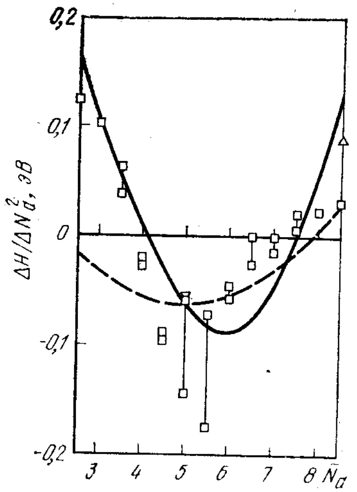


Рис. 39. Значения $\Delta H/(\Delta H_d)^2$ как функция среднего заполнения зоны N_d для сплавов $4d$ ряда [110]:
——— — вклад ΔH_0, уравнение (151); □ — по данным работы [87] для сплавов с $\Delta N_d \leqslant 4$, причем точки с общими N_d соединены прямыми линиями

Как было показано в работе [147], уравнение (152) представляет собой член второго порядка в разложении Тейлора $\Delta H\,(N_d^A, N_d^B)$ по степеням ΔN_d.

На рис. 39 сравниваются результаты теории сильной связи и полуэмпирические величины Мидемы и др. [87] для $\Delta N_d \leqslant 4$, и как мы видим, они разумно согласуются. Отвечающие большему притяжению значения ΔH, полученные Мидемой вблизи $\bar{N}_d = 5$, отражают *структурные* эффекты связи, которые не включены в настоящей модели, дающей для сплава однородную плотность состояний (см. рис. 38). Зависимость теплоты образования от кристаллической структуры была продемонстрирована в основанных на первых принципах ФЛП расчетах [147], где сравнивались значения ΔH для решеток CuAu (г. ц. к.) и CsCl (о. ц. к.). Из рис. 39 ясно, что наиболее стабильными из сплавов AB будут те, для которых среднее заполнение d-зоны близко к 5,5, а ΔN_d — велико, например YPd. Однако при числах заполнения d-зоны меньших, чем $\sim$4, или больших, чем 7, теплота образования будет положительна.

Вклад притяжения в выражении Мидемы (144) может быть отождествлен с ΔH_0 при условии, что φ^* интерпретируется как *электроотрицательность* X, а не как работа выхода φ. В рамках СС модели перенос заряда Q получается, если задать парциальные плотности состояний n_A (E) и n_B (E) в A и B положениях в сплаве, как показано на рис. 38; n_A и n_B наклоняются таким образом чтобы их центры тяжести отвечали E_d^A и E_d^B [111]. Получающийся в результате переноса заряд

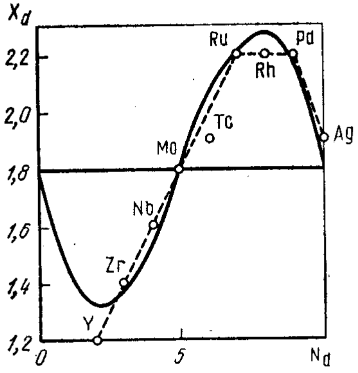


Рис. 40. Электроотрицательность d-зоны (X_d) в сравнении со значениями, полученными Паулингом (□) для металлов 4d ряда

$$Q_d^B = {}^1/_2\,\Delta N_d + {}^3/_{10}\bar{N}_d\,(10 - \bar{N}_d)\,(\Delta E_d/W_{AB}). \qquad (153)$$

Первый член отражает поток электронов справа налево по ряду из-за возрастания электронной плотности, а второй — поток слева направо из-за увеличивающегося притяжения d-уровня по мере смещения в ряду (ср. рис. 5).

Таким образом, поток электронов движется *не только* за счет разницы в *работе выхода* $\Delta\varphi$, потому что *все* электроны зоны отвечают за образование сплава, а не только те, которые находятся вблизи уровня Ферми. Это можно видеть (см. рис. 38) из сравнения наклонной парциальной плотности состояний n_A (E) в сплаве AB и прямоугольной плотности состояний в чистом металле A. Косвенным образом перенос заряда пропорционален разности электроотрицательности, так что

$$\Delta X_d = Q_d. \qquad (154)$$

Подставляя последнее в уравнение (153) и интегрируя для 4d ряда, где $\Delta E_d/W = -\Delta N_d/10$, находим, что электроотрицательность

$$X_d = -{}^1/_2 N_d\,[1 - {}^1/_{30} N_d\,(15 - N_d)] + 1{,}8. \qquad (155)$$

Здесь постоянная интегрирования выбрана так, чтобы Mo с $N_d = 5$ имел паулинговское [100] значение $X_d = 1{,}8$. График выражения (155) построен на рис. 40, он удивительно хорошо совпадает со значениями электроотрицательности Паулинга в 4d ряду. Из уравнения (147), а также уравнений (153)—(155) следует, что ΔH_0 можно приближенно записать в виде

$$\Delta H_0 = -{}^1/_{10} W\,(\Delta X_d)^2 \qquad (156)$$

для $|\bar{N}_d - 5| \leqslant 5\sqrt{3}$. Уравнение (156) дает правильное значение для штриховой кривой (см. рис. 39) в центре зоны, и она обращается в ноль как раз в точках пересечения $\bar{N}_d = 5 \pm 5\sqrt{3}$. Так как окончательный выбор координаты φ^* у Мидемы очень похож на электроотрицательность Паулинга X [87], вклад притяжения в уравнении (144) может быть связан через ΔH_0 с помощью уравнения (156). Вклад отталкивания в полуэмпирической схеме численно оказывается очень близким к ΔH_1, но по сути дела, последнее отрицает различие в ширине d-зон, а не разницу электронных плотностей (см. также [148]). Теплота образования сплавов AB из 3d, 4d и 5d переходных металлов была затабулирована Ватсоном и Беннеттом [142], которые использовали оптимизированный вариант модели d-зоны.

Теплота образования бинарных сплавов из *простых* металлов может быть рассчитана во втором приближении теории возмущений при условии, что разница валентностей $\Delta Z = Z_B - Z_A$ не очень велика [43, 78]. Если пренебречь зависящим от структуры вкладом парного потенциала и не учитывать зависимость $\varphi\,(\vec{R} = 0;\, r_s)$ от плотности в уравнении (140), то теплота образования ΔH будет определяться одними лишь объемно-зависимыми членами, связанными с наличием газа свободных электронов. Используя закон Вегарда и принимая $V_{AB} = \bar{V} = (V_A + V_B)/2$, получаем [114] этот вклад (эВ/атом) в виде

$$\Delta H_{eg} = \bar{Z}_{eg} f_{eg}\,(\overline{\rho^{1/3}})\,(\Delta\rho^{1/3})^2, \qquad (157)$$

где

$$f_{eg}\,(\rho^{1/3}) = -43.39 + 7{,}81/\rho^{1/3} + 0{,}17\,(\rho^{1/3})^2. \qquad (158)$$

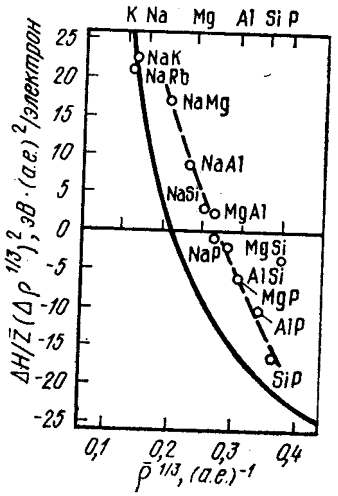


Рис. 41. Значения $\Delta H/[\bar{Z}(\Delta\rho^{1/3})]^2$ для сплавов 3s и 3p рядов [114]: ——— — вклад электронного газа, уравнение (158); ○ — результат теории ФЛП для решетки CsCl

Три члена в уравнении (158) представляют собой кинетический, обменный и корреляционный вклады соответственно, при этом поток заряда от атома с большой плотностью к атому с меньшей плотностью *уменьшает* кинетическую энергию, но увеличивает обменную и корреляционную энергию. Уравнение (157) напоминает отталкивающий вклад Мидемы и др. [87] в уравнении (144). Однако, как видно из рис. 41, множитель f_{eg} не является положительной константой, как Q, а зависит от среднего значения корня кубического из плотности $\overline{\rho^{1/3}}$. Он изменяет знак с *положительного* при малых плотностях (где обмен и корреляции доминируют) на *отрицательный* при больших плотностях (где деминирует кинетическая энергия). ФЛП расчеты ΔH на основе первых принципов [36] для ряда Na, Mg, Al, Si, P, выполненные при рассмотрении решетки CsCl (о. ц. к.), демонстрируют изменения (см. рис. 41),

Вклад притяжения в выражении Мидемы (144) может быть отождествлен с ΔH_0 при условии, что φ^* интерпретируется как *электроотрицательность* X, а не как работа выхода φ. В рамках СС модели перенос заряда Q получается, если задать парциальные плотности состояний $n_A(E)$ и $n_B(E)$ в A и B положениях в сплаве, как показано на рис. 38; n_A и n_B наклоняются таким образом чтобы их центры тяжести отвечали E_d^A и E_d^B [111]. Получающийся в результате переноса заряд

$$Q_d^B = {}^1/_2\,\Delta N_d + {}^3/_{10}\bar{N}_d(10 - \bar{N}_d)(\Delta E_d/W_{AB}). \qquad (153)$$

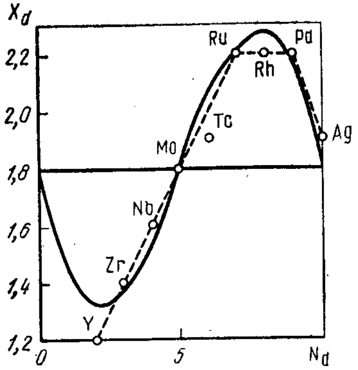


Рис. 40. Электроотрицательность d-зоны (X_d) в сравнении со значениями, полученными Паулингом (□) для металлов $4d$ ряда

Первый член отражает поток электронов справа налево по ряду из-за возрастания электронной плотности, а второй — поток слева направо из-за увеличивающегося притяжения d-уровня по мере смещения в ряду (ср. рис. 5).

Таким образом, поток электронов движется *не только* за счет разницы в *работе выхода* $\Delta\varphi$, потому что *все* электроны зоны отвечают за образование сплава, а не только те, которые находятся вблизи уровня Ферми. Это можно видеть (см. рис. 38) из сравнения наклонной парциальной плотности состояний $n_A(E)$ в сплаве AB и прямоугольной плотности состояний в чистом металле A. Косвенным образом перенос заряда пропорционален разности электроотрицательности, так что

$$\Delta X_d = Q_d. \qquad (154)$$

Подставляя последнее в уравнение (153) и интегрируя для $4d$ ряда, где $\Delta E_d/W = -\Delta N_d/10$, находим, что электроотрицательность

$$X_d = -{}^1/_2 N_d[1 - {}^1/_{30}N_d(15 - N_d)] + 1{,}8. \qquad (155)$$

Здесь постоянная интегрирования выбрана так, чтобы Mo с $N_d = 5$ имел паулинговское [100] значение $X_d = 1{,}8$. График выражения (155) построен на рис. 40, он удивительно хорошо совпадает со значениями электроотрицательности Паулинга в $4d$ ряду. Из уравнения (147), а также уравнений (153)—(155) следует, что ΔH_0 можно приближенно записать в виде

$$\Delta H_0 = -{}^1/_{10} W(\Delta X_d)^2 \qquad (156)$$

для $|\bar{N}_d - 5| \leqslant 5\sqrt{3}$. Уравнение (156) дает правильное значение для штриховой кривой (см. рис. 39) в центре зоны, и она обращается в ноль как раз в точках пересечения $\bar{N}_d = 5 \pm 5\sqrt{3}$. Так как окончательный выбор координаты φ^* у Мидемы очень по-

хож на электроотрицательность Паулинга X [87], вклад притяжения в уравнении (144) может быть связан через ΔH_0 с помощью уравнения (156). Вклад отталкивания в полуэмпирической схеме численно оказывается очень близким к ΔH_1, но по сути дела, последнее отрицает различие в ширине d-зон, а не разницу электронных плотностей (см. также [148]). Теплота образования сплавов AB из $3d$, $4d$ и $5d$ переходных металлов была затабулирована Ватсоном и Беннеттом [142], которые использовали оптимизированный вариант модели d-зоны.

Теплота образования бинарных сплавов из *простых* металлов может быть рассчитана во втором приближении теории возмущений при условии, что разница валентностей $\Delta Z = Z_B - Z_A$ не очень велика [43, 78]. Если пренебречь зависящим от структуры вкладом парного потенциала и не учитывать зависимость $\varphi(\vec{R} = 0;\, r_s)$ от плотности в уравнении (140), то теплота образования ΔH будет определяться одними лишь объемно-зависимыми членами, связанными с наличием газа свободных электронов. Используя закон Вегарда и принимая $V_{AB} = \bar{V} = (V_A + V_B)/2$, получаем [114] этот вклад (эВ/атом) в виде

$$\Delta H_{eg} = \bar{Z}_{eg} f_{eg}(\overline{\rho^{1/3}})(\Delta\rho^{1/3})^2, \qquad (157)$$

где

$$f_{eg}(\rho^{1/3}) = -43.39 + 7{,}81/\rho^{1/3} + 0{,}17(\rho^{1/3})^2. \qquad (158)$$

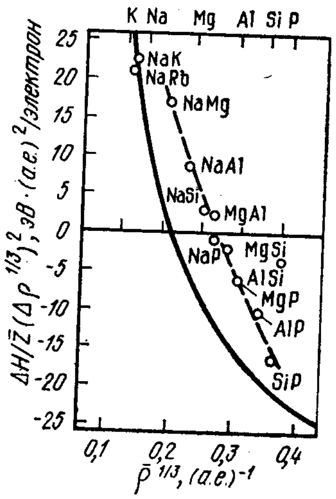


Рис. 41. Значения $\Delta H/[\bar{Z}(\Delta\rho^{1/3})]^2$ для сплавов $3s$ и $3p$ рядов [114]: ——— — вклад электронного газа, уравнение (158); ○ — результат теории ФЛП для решетки CsCl

Три члена в уравнении (158) представляют собой кинетический, обменный и корреляционный вклады соответственно, при этом поток заряда от атома с большой плотностью к атому с меньшей плотностью *уменьшает* кинетическую энергию, но увеличивает обменную и корреляционную энергию. Уравнение (157) напоминает отталкивающий вклад Мидемы и др. [87] в уравнении (144). Однако, как видно из рис. 41, множитель f_{eg} не является положительной константой, как Q, а зависит от среднего значения корня кубического из плотности $\overline{\rho^{1/3}}$. Он изменяет знак с *положительного* при малых плотностях (где обмен и корреляции доминируют) на *отрицательный* при больших плотностях (где деминирует кинетическая энергия). ФЛП расчеты ΔH на основе первых принципов [36] для ряда Na, Mg, Al, Si, P, выполненные при рассмотрении решетки CsCl (о. ц. к.), демонстрируют изменения (см. рис. 41),

аналогичные предсказываемым на основе уравнения (158), хотя и несколько сдвинутые относительно результата для газа свободных электронов из-за явного влияния остова, описываемого последними двумя членами в уравнении (140), которые не были приняты в расчет.

Структурные эффекты могут быть важны при определении знака ΔH сплавов простых металлов (ср. разд. 2.32 в [87]). Это

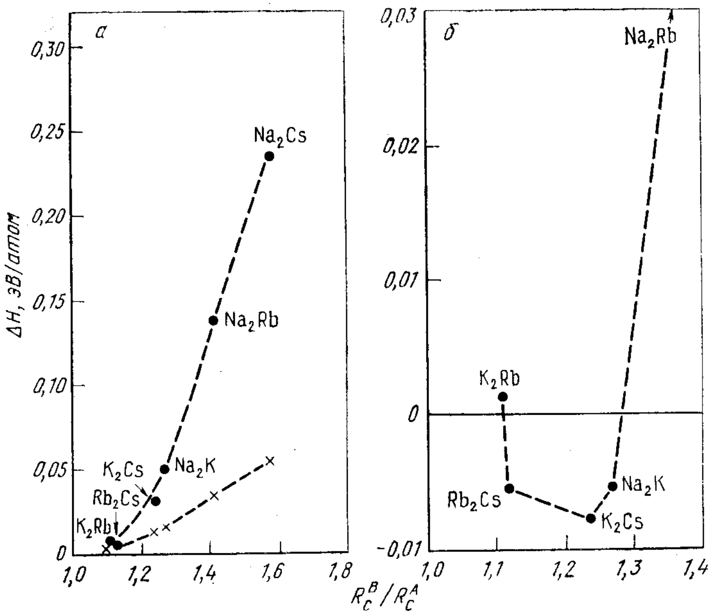


Рис. 42. Расчетные значения теплоты образования сплавов A_2B из щелочных металлов для разупорядоченной о. ц. к. фазы (*а*) и упорядоченной фазы Лавеса (*б*) $MgZn_2$ в зависимости от отношений R_c^B/R_c^A (см. табл. 2):

× — вклад газа электронов, уравнение (157), полученный на основе экспериментальных величин плотности элементарных металлов

было продемонстрировано в расчетах псевдопотенциала второго порядка [44] на бинарных сплавах щелочных металлов, которые представлены на рис. 42 для стехиометрии A_2B. Вычисленные значения ΔH для о. ц. к. сплавов примерно в четыре раза больше экспериментальных, а также ФЛП и полученных для газа свободных электронов значений, поскольку вычисленные разности плотностей больше, чем экспериментальные.) Тогда как разупорядоченные о. ц. к. сплавы имеют *положительную* теплоту образования, упорядоченные фазы Лавеса Rb_2Cs, K_2Cs и Na_2K имеют *отрицательную* теплоту образования из-за соответствующего расположения атомов ближайшего соседства относительно минимума парного потенциала. Поэтому, при условии, что объемно-зависящий вклад в ΔH не очень велик и положителен, структурный

вклад из-за парного потенциала может стабилизировать фазу. Если в плотности состояний сплава раскрывается полупроводниковая щель, это может обеспечить дополнительную стабильность [87], для рассмотрения которой требуется развитие теории выше второго порядка.

Теплота образования сплавов *sp* элементов с переходными металлами иллюстрируется рис. 43 для элементов ряда Li и 4*d* ряда переходных металлов. Она была рассчитана Джелаттом и др. [36] на основе ФЛП теории для *AB* стехиометрии сплавов с решеткой NaCl. Полученные теоретические значения в основном совпадают с полуэмпирическими величинами Мидемы и др. [87], которые нашли, что в случае *sp*—*d* сплавов необходимо включить в их выражение (144) дополнительный притягивающий вклад —*R*. Значение *R* записывается как произведение двух чисел, определяемых группами Периодической таблицы, из которых взяты рассматриваемые *sp* и *d* компоненты. Джелатт и др. [36] интерпретировали свои результаты в терминах *притягивающего* вклада *sp*—*d* связи, который становится все более ионным по мере смещения вдоль *sp* ряда от Li к F, и *отталкивающего* вклада *d*-связи. Последний отражает потерю энергии *d*-связи из-за сужения ширины *d*-зоны в сплаве, которое возникает благодаря увеличению расстояния между ближайшими соседствами переходный металл — переходный металл в сплаве по сравнению с элементарными металлами. Кривые, подобные показанным на рис. 43, были получены в работе [35] для составов из 3*d* и 4*d* рядов переходных металлов.

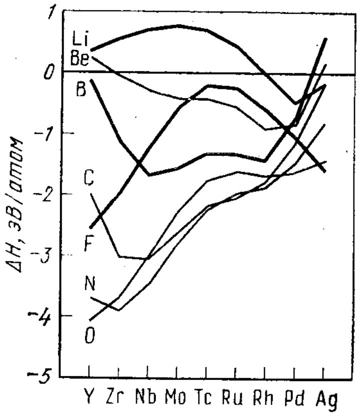


Рис. 43. Теплота образования сплавов 4*d* ряда переходных металлов с элементами ряда лития со структурой NaCl

Теплота *растворения* H и He в металлах может быть рассчитана в рамках приближения *эффективной среды* [97, 133]. Авторы [97, 133], предположили, что энергия, необходимая для внедрения атома в данное положение $\vec{R}$ матричного металла, характеризуемого *неоднородной* плотностью $\rho(\vec{r})$, такая же, какая требуется для помещения этого атома в *однородный* электронный газ плотностью $\rho = \bar{\rho}(\vec{R})$ ($\bar{\rho}(\vec{R})$ — средняя плотность электронов матрицы, которую «видит» примесный атом в точке $\vec{R}$). Тогда энергия примесного атома в положении $\vec{R}$ матричной решетки дается в низшем порядке как

$$\Delta U(\vec{R}) = [\Delta U_{hom}(\rho)]_{\rho=\bar{\rho}(\vec{R})}. \qquad (159)$$

Энергию однородного внедрения ΔU_{hom} (ρ) можно оценить в рамках теории ФЛП; на рис. 44, *а* показаны результаты [116] для Н, Не и Ne. Мы видим, что инертные газы имеют положительную энергию внедрения при всех плотностях, поскольку их заполненные электронные оболочки *отталкивают* газ свободных электронов из-за условий ортогональности. Однако для атома водорода с незаполненной оболочкой имеется минимум при $\rho = 0{,}0026$ (а. е.)$^{-3}$, т. е. $\rho^{1/3} = 0{,}138$ (а. е.)$^{-1}$, соответствующий

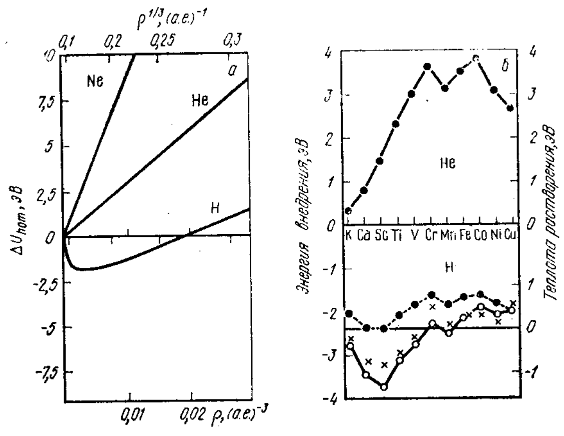


Рис. 44. Энергия однородного внедрения водорода и атомов инертных газов (Не и Ne) в электронный газ плотностью ρ [116] (*а*) и теплота растворения водорода и гелия в элементах 3*d* ряда [83, 96] (*б*): ● — с учетом электростатического вклада первого порядка; ○ — с учетом также поправки первого порядка на гибридизацию; × — эксперимент

энергии внедрения —1,8 эВ, дающий притяжение, хотя для типичных плотностей в переходных металлах 0,02—0,03 (а. е.)$^{-3}$ она дает отталкивание.

Теплота растворения Н и Не в элементах 3*d* ряда представлена на рис. 44, *б*. Эти результаты включают важную *электростатическую* поправку первого порядка в уравнении (159), которая наполовину уменьшает наклон кривой для Не на рис. 44, *а* и опускает кривую для Н на—120ρ эВ (а. е.)^3, так что энергия внедрения Н оказывается притягивающей в широком диапазоне металлических плотностей (ср. с положением черных кружков на рис. 44, *б*). Изменение теплоты растворения Не вдоль 3*d* ряда зеркально отражает поведение плотности металлической матрицы, изменяющейся подобно модулю объемного сжатия, который показан на рис. 1. Теплота растворения Н измеряется относительно энергии связи молекулы H_2, а именно —2,4 эВ/атом. Как видно из рис. 44, *б*, соответствие с экспериментом достигается только в том случае, если учитывается поправка на *гибридизацию* из уравнения (124), которая отражает связь между примесным атомом водорода и атомами ближайшего окружения матрицы [96]. Приближение эффективной среды с поправками первого порядка, электростатической и гибридизационной, было успешно использовано для рассмотрения задач теории дефектов, таких как энергия захвата Н и Не

включениями, вакансиями и пустотами [83, 98]. Обзор электронной теории точечных дефектов дан в работе [67].

Энергия *упорядочения* бинарных A_cB_{1-c} сплавов определяется как

$$\Delta U_{ord} = U_{ord} - U_{dis}, \qquad (160)$$

где U_{ord} и U_{dis} — энергия полностью упорядоченного и неупорядоченного состояний. Используя теорию возмущений второго порядка для *простых* ПСЭ металлов [52, 62], или обобщенную

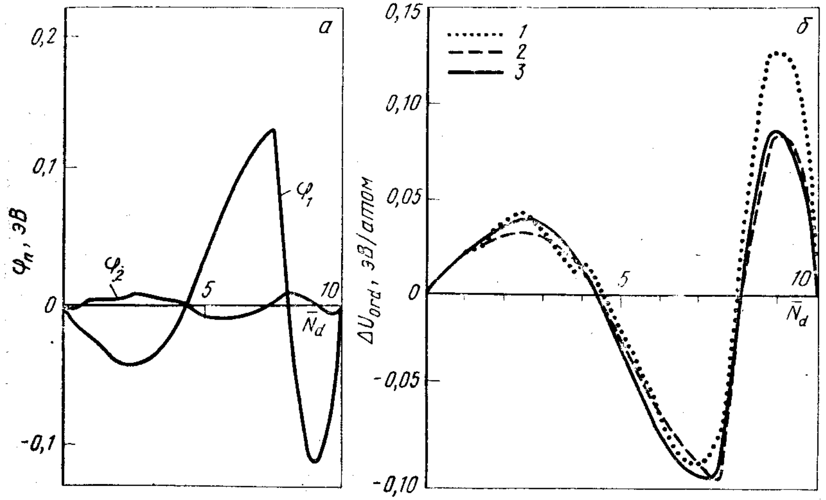


Рис. 45. Эффективные парные взаимодействия первого φ_1 и второго φ_2 ближайших соседств для сплава AB_3 переходных металлов (*а*) и сравнение с точным результатом вычисления энергии упорядочения, полученным с использованием эффективных парных взаимодействий (*б*) [11]:
1 — точная СС; *2* — парное взаимодействие ($n = 1$); *3* — тоже ($n \leqslant 4$)

теорию возмущений для СС *переходных* металлов [24], можно выразить энергию упорядочения [уравнения (160)] непосредственно через эффективные парные взаимодействия φ_1, φ_2, φ_3 ... между первыми, вторыми, третьими ... атомами ближайшего соседства. Для простых металлов φ_n явным образом зависит от $|\Delta v_{ps}(q)|^2$, а для переходных металлов от $|\Delta E_d|^2$. Энергия упорядочения для $c \leqslant 0{,}5$ может быть записана (см. например, [22]) в виде

$$\Delta U_{ord} = \sum_n [p_n - (1-c)^2 z_n]\,\varphi_n, \qquad (161)$$

где z_n и p_n — числа атомов *n*-ного ближайшего соседства и число пар *В—В* атомов соответственно.

Эффективное парное взаимодействие в переходных металлах для случая г. ц. к. решетки иллюстрируется рис. 45, *а*, где φ_1 и φ_2 построены как функции среднего заполнения зоны $\bar{N}_d$ в сплаве с

с СС d-зоной, при $c = 0{,}25$ и $\Delta E_d/W = 0{,}45$. Как и ожидалось из анализа поведения парного потенциала простых металлов, рассмотренного в разд. 6.1, парные взаимодействия в переходных металлах осциллируют как функция числа заполнения зоны N_d, и положения ближайших соседей n. На рис. 45, *б* сравниваются энергия упорядочения, которая оценивается величиной парных взаимодействий [24], и точное значение разницы СС энергий, полученное из уравнения (160). Видно, что для рассматриваемого конкретного сплава сделанное приближение оказывается хорошим в области чисел заполнения зоны, где происходит упорядочение.

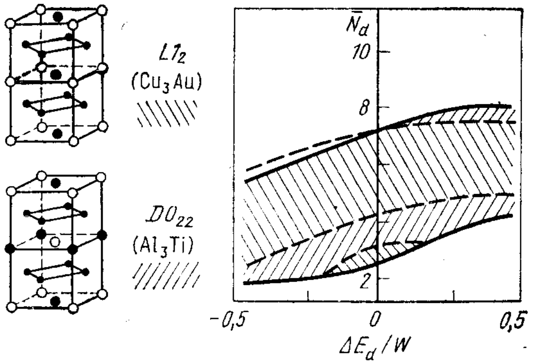


Рис. 46. Относительная стабильность структур Cu_3Au и Al_3Ti как функция среднего заполнения зоны $\bar{N}_d$ и перенормированной разницы энергии атомных d-уровней $\Delta E_d/W$

Более того, поскольку взаимодействия второго и следующих ближайших соседств по крайней мере на порядок меньше, чем взаимодействия первого ближайшего соседства, энергия упорядочения определяется в основном величиной φ_1 через уравнение (161).

Парные взаимодействия определяют также наиболее стабильную упорядоченную структуру для данной решетки [10]. Например, на рис. 46 показаны структуры Cu_3Au и Al_3Ti, построенные на основе г. ц. к. решетки. Первыми ближайшими соседями в них являются атомы того же самого типа, так что их относительная стабильность определяется φ_2 и взаимодействиями со следующими ближайшими соседями. Так как φ_2, приведенная на рис. 45, *а*, имеет отрицательные значения для $4{,}4 < \bar{N}_d < 7{,}3$ при $\Delta E_d/W = 0{,}45$, упорядоченная структура с *подобными* вторыми ближайшими соседями, т. е. Cu_3Au, будет наиболее стабильной. Вне указанной области чисел заполнения зоны стабильность обращается, что, таким образом, определяет природу структурной диаграммы, представленной на рис. 46. Из нее видно, что фаза Al_3Ti стабильна лишь в узкой области, это согласуется с эмпирическими структурными диаграммами [10].

Энергию упорядочения можно записать как сумму парных взаимодействий, потому что для разложения энергии относительно полностью разупорядоченного состояния может быть использована теория возмущений второго порядка [ср. уравнение

(160)]. Таким образом, хотя энергию d-связи по теории СС *нельзя* представить в виде суммы, как в случае задачи двух тел, это можно сделать для малых изменений энергии относительно заданного отсчетного значения. Например, упругие константы переходных металлов [131] и динамика решетки [138] были рассчитаны с использованием разложения до второго порядка по смещениям решетки, в рамках теории СС, что привело к выяснению конкретного вида силовых констант взаимодействия между парами атомов [29].

8. МАГНЕТИЗМ

Магнитные элементы $3d$ ряда имеют аномально большие равновесные атомные объемы и маленькие модули объемного сжатия, о чем свидетельствует расхождение между экспериментом и немагнитной теорией ФЛП, представленное на рис. 1. В этом разделе мы увидим, что теория зонного магнетизма Стонера [132] может объяснить такое аномальное поведение.

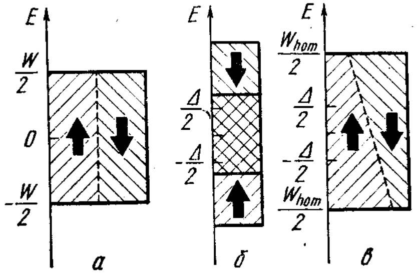


Рис. 47. Модель прямоугольной d-зоны немагнитного (*а*), ферромагнитного (*б*) и антиферромагнитного (*в*) состояний [111]

Немагнитная система станет магнитной, если уменьшение *обменной* энергии из-за параллельного выстраивания спинов электронов оказывается больше, чем нужно для компенсации соответствующего роста кинетической энергии. Это можно продемонстрировать на модели прямоугольной d-зоны, приведенной на рис. 47. В *немагнитном* состоянии электроны со спинами вверх и вниз эквивалентны, поэтому они имеют одинаковые плотности состояний $n_\uparrow$ и $n_\downarrow$, как видно из рис. 47, *а*. В *магнитном* состоянии наличие локального магнитного момента $\vec{m}$ приводит к появлению на атоме обменного поля силой

$$\Delta = Im, \qquad (162)$$

где I — обменный параметр Стонера; $m = N_d^\uparrow - N_d^\downarrow$ выражен в магнетонах Бора, μ_B. В *ферромагнитном* состоянии все атомные моменты устанавливаются в одном направлении, так что электрон со спином вверх «видит» сдвиг атомного уровня E_d в каждом узле на $-\frac{1}{2}\,\Delta$, а электрон со спином вниз — на $+\frac{1}{2}\,\Delta$. Поэтому плотности состояний раздвигаются *точно* на Δ, как показано на рис. 47, *б*. Однако в *антиферромагнитном* состоянии половина атомов имеет моменты, направленные вверх, а вторая половина имеет моменты, направленные вниз, так что электрон «видит» два типа узлов с энергиями $E_d \pm \Delta/2$. Проблема, следовательно, воз-

никает такая же, как и в случае сплава AB, рассмотренного в предыдущем разделе (ср. рис. 38), и плотности состояний $n_\downarrow$ и $n_\uparrow$ (соответствующие атому с полным моментом, направленным вверх) получаются в результате *наклона* зависимостей немагнитных плотностей состояний от энергии, имеющих прямоугольный вид, как показано на рис. 47, *в*.

Магнитная энергия, сопровождающая образование локального момента $\vec{m}$ на каждом месте, может быть записана как

$$U_{mag} = \delta T - Im^2/4, \tag{163}$$

где первый член — изменение кинетической энергии; второй — уменьшение энергии из-за обмена. *Ферромагнитное* (ФМ) состояние образуется путем перескока электронов со спином $^1/_2 m$ вниз из состояний, расположенных ниже немагнитного уровня Ферми в незаполненные состояния со спином вверх, находящиеся выше немагнитного уровня Ферми. Это сопровождается увеличением кинетической энергии $(^1/_2 m)/n \times (E_F)$ на электрон, так что во втором порядке

$$U_{\text{ФМ}} = {}^1/_4 m^2/n\,(E_F) - {}^1/_4 Im^2. \tag{164}$$

Здесь и далее в этом разделе $n\,(E_F)$ соответствует немагнитной плотности состояний, *приходящейся* на спин. Поэтому немагнитное состояние будет нестабильным относительно перехода в ферромагнитное, если $U_{\text{ФМ}} < 0$, т. е.

$$I_n\,(E_F) > 1, \tag{165}$$

что представляет собой известный *критерий Стонера*. *Равновесное* значение m в ферромагнитном состоянии определяется условием

$$\overline{In\,(N_d,\ m)} = 1, \tag{166}$$

где $\overline{n\,(N_d,\ m)}$ — среднее значение немагнитной плотности состояний на спин в области между двумя энергиями, отвечающими заполнениям зоны $N_d^\downarrow$ и $N_d^\uparrow$ соответственно (см. например, [40]).

Магнитная энергия *антиферромагнитного* (АФМ) состояния может быть получена [111] сложением зонных энергий, представленных на рис. 47, *в*, и вычитанием обменной энергии, которая была учтена дважды, т. е.

$$U_{\text{АФМ}} = -{}^1/_{20}\,(W_{\text{АФМ}} - W)\,N_d\,(10 - N_d) + {}^1/_4 Im^2, \tag{167}$$

где согласно уравнения (145)

$$W_{\text{АФМ}} = [1 + 3\,(\Delta/W)^2]^{1/2}\,W. \tag{168}$$

Раскладывая уравнение (168) до второго порядка и используя (162), находим, что немагнитное состояние нестабильно относительно перехода в антиферромагнитное, если

$$I/W > [^3/_{10} N_d\,(10 - N_d)]^{-1}. \tag{169}$$

Это критерий модели прямоугольной d-зоны, эквивалентный точному результату второго порядка, а именно

$$I\chi_q\,(E_F) > 1, \tag{170}$$

где $\chi_q\,(E_F)$ — функция отклика, соответствующая волновому вектору $\vec{q}$ АФМ упорядочения (см. например [27]). Полезность представленной модели заключается в том, что уравнения (167) и (168) включают члены выше второго порядка, так что *равновесные* значения магнитного момента из энергии могут быть получены в явном виде. Уравнение (167) является стационарным при

$$m = (1/\sqrt{3})\,\{[^3/_{10} N_d\,(10 - N_d)]^2\,(W/I)^2\}^{1/2}, \tag{171}$$

когда

$$U_{\text{АФМ}} = [^1/_{20} W N_d\,(10 - N_d) - {}^1/_6 W^2/I] - {}^1/_4 Im^2. \tag{172}$$

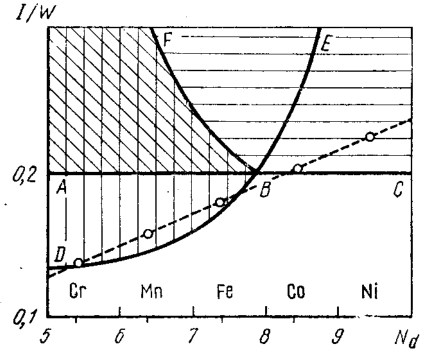


Рис. 48. Области стабильности ферромагнитного и антиферромагнитного состояний [111]:
× — вероятные значения I/W для элементов $3d$ ряда

Первый член в уравнении (172) представляет собой изменение кинетической энергии δT. Величина момента, даваемая уравнением (171), идентична значению которое получается, если заполнять зоны со спинами вверх и вниз, представленные на рис. 47, *в* и искать самосогласованное решение уравнения (162).

На рис. 48 приведены области стабильности ферромагнитной и антиферромагнитной фаз как функция перенормированного обменного интеграла I/W и заполнения зоны N_d для модели прямоугольной d-зоны (см. также [101]). Фазы ФМ и АФМ стабильны при значениях I/W выше критических кривых ABC (ФМ) и DBE (АФМ), которые определяются из уравнения (165) при $N\,(E_F) = 5/W$ и уравнения (169) соответственно. В области, где стабильны обе фазы, ФМ и АФМ состояния имеют более низкую энергию на участках FBE и ABF соответственно.

Магнитное поведение элементов $3d$ ряда может быть качественно объяснено (см. также [90]), если приписывать переходным металлам значения N_d, указанные на рис. 48, который фиксирует 0,6 дырок у Ni. Значения I/W выбираются такие, как показано на рис. 48 крестиками, при этом числа заполнения лежат в области, которая предсказывается на основании исходящих из первых принципов ФЛСП расчетов, где для $3\,d$ ряда взяты $I \approx 1$ эВ и $W \approx 5$ эВ (см., напр. [77]). Значение I примерно постоянно в пределах ряда, в W увеличивается от Ni к Cr также, как в представленном в табл. 1 случае соответствующего $4\,d$ ряда при переходе от Pd к Mo. По-

этому ожидается, что I/W должно уменьшаться от Ni к Cr, как показано на рис. 48. Положение крестиков на рис. 48 означает, что Ni и Co являются сильными ферромагнетиками с моментами 0,6 и 1,6μ_B соответственно, тогда как Fe (I/W = 0,180), Mn (I/W = = 0,158) и Cr (I/W) = 0,136) — антиферромагнетики с локальными моментами, определяемыми из уравнения (171), соответственно 0,9, 1,6 и 0,7μ_B.

На практике модель прямоугольной d-зоны неплохо описывает плотноупакованные г. ц. к. и г. п. у. металлы, плотности состояний которых при удалении от потолка d-зоны примерно постоянны (ср. рис. 26). Это демонстрируют представленные на рис. 49 расчеты зонной структуры, в которых оценивались ФМ и АФМ ло-

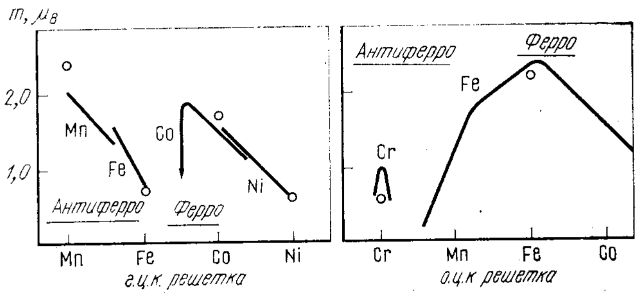


Рис. 49. Магнитные моменты металлов $3d$ ряда в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях, вычисленные как функции числа заполнения зоны для г. ц. к. и о. ц. к. решеток [6]

кальные моменты для элементов $3d$ ряда. Указанные расчеты дают для г. ц. к. структуры результаты, близкие к представленным на рис. 48. В частности, получается, что г. ц. к. железо не может сохранять ФМ момент, будучи вместо этого слабым антиферромагнетиком. Однако, если I/W возрастает (из-за объемного расширения), то из рис. 48 следует, что г. ц. к. железо обычно стабилизируется в ФМ состоянии, как и наблюдалось в эксперименте [39] и в теоретических ФЛСП расчетах [77].

Кроме того, о. ц. к. переходные металлы имеют весьма неоднородную плотность состояний и характеризуются сильно выраженным пиком антисвязи для $N \approx 8$ электронов (ср. рис. 26, *а*). Величина $n(E_F)$ переходного металла железа достаточна для того, чтобы удовлетворялся критерий Стонера (165), и результирующая магнитная энергия (—0,3 эВ/атом) [66] стабилизирует о. ц. к. решетку по отношению к немагнитным или слабо АФМ плотноупакованным решеткам. Однако под давлением d-зона расширяется и плотность состояний уменьшается, что приводит к увеличению вклада кинетической энергии в уравнении (164). Выше 10 ГПа вклад немагнитной структурной энергии, показанный на рис. 35, становится преобладающим и ферромагнитное о. ц. к.

α-железо трансформируется в немагнитную г. п. у. ε-фазу [82]. Это наиболее стабильная структура изовалентных $4d$ и $5d$ рядов элементов Ru и Os при их равновесных объемах, так как из-за большой ширины d-зон критерий Стонера для них не может быть выполнен. При атмосферном давлении о. ц. к. α-железо трансформируется при 1184 К в г. ц. к. γ-фазу и испытывает переход обратно в о. ц. к. δ-фазу при 1665 К (непосредственно перед плавлением при 1809 К). Появление α-, γ-, δ- и ε-фаз железа на фазовой диаграмме температура—давление можно качественно понять [51] в рамках зонной теории магнетизма, которая является развитием стонеровской теории на конечные температуры [20, 40, 61].

Простая модель прямоугольной d-зоны для антиферромагнетизма, представленная на рис. 47, *в*, не рассматривает эффектов *вложения*[1] поверхности Ферми, которые как доказывалось в [80], ответственны за наблюдаемую периодичность волны спиновой плотности в о. ц. к. решетке Cr. На практике, несмотря на то, что вложение дает лишь небольшой вклад в $\chi_q(E_F)$ в уравнении (170), оно вполне достаточно для того, чтобы перевести о. ц. к. Cr через границу стабильности АФМ фазы — кривая DBE на рис. 48 [123, 149].

Аномальное поведение равновесного атомного объема и модуля объемного сжатия элементов $3d$ ряда, которое можно видеть на рис. 1, связано с *магнитным давлением* $P_{mag} = -dU_{mag}/dV$, которое сопровождает формирование магнитного момента [122, 126]. Если предположить, что I не зависит от объема [82], а W изменяется обратно пропорционально объему в степени пять третьих [53], то из уравнений (164), (167) и (172) получим

$$3P_{mag}V = 5\delta T, \tag{173}$$

так как в равновесии $\delta U_{mag}/\delta m = 0$.

В частности, для *ферромагнитного* состояния изменение кинетической энергии δT можно аппроксимировать первым членом в уравнении (164), так что

$$3P_{ФМ}V = {}^5/_4 m^2/n\,(E_F). \tag{174}$$

В работе [66] было показано, что это простое выражение объясняет возрастание равновесного объема при переходе к ферромагнитному состоянию. Указанный факт демонстрируется результатами ФЛСП расчета, представленными на рис. 50. Так, Fe и Ni имеют моменты 2,2 и 0,6 μ_B и ФЛП немагнитную плотность состояний на спин соответственно 1,5 и 2,2 (состояний на 1 эВ/атом). Подстановка этих значений в уравнение (174) дает для Fe и Ni магнитное давление 21,2 и 1 ГПа, что приводит к увеличению равновесного объема соответственно на 7 и 0,5 %. Увеличение атомного объема уменьшает модуль объемного сжатия,

[1] Части поверхности Ферми вкладываются одна в другую (например, электронная в дырочную) при смещении на волновой вектор упорядочения. *Прим. пер.*

потому что валентные электроны теперь втягиваются уже не в той степени, как раньше, в область ионного остова, где они отталкиваются за счет эффектов ортогональности (см. 5.2).

На рис. 50 показано, что определенная экспериментально *тенденция* для равновесного атомного объема и модуля объемного сжатия ферромагнитных металлов Fe, Co и Ni, хорошо объясняется результатами ФЛСП расчетов [66]. Аналогично в [126] получено хорошее согласие с экспериментом для ряда 5*f* актинидов, где ФЛСП расчеты воспроизводят связанное с формированием

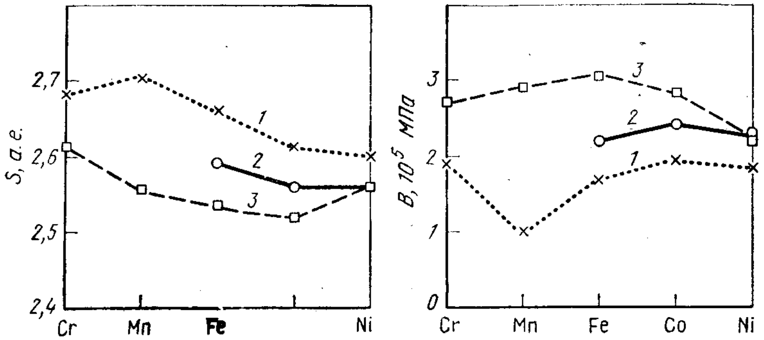


Рис. 50. Равновесный радиус Вигнера-Зейца S (*а*) и модуль объемного сжатия B (*б*) в 3*d* ряду магнитных переходных металлов:
1 — результаты эксперимента; *2* — спинполяризованный ФЛСП расчет; *3* — по немагнитной ФЛП теории

5*f* моментов резкое 30 % возрастание объема, которое наблюдается при переходе от Pu к Am. Редкоземельные элементы 4*f* ряда Ce и Pr также были изучены в рамках теории ФЛСП в работах [38] и [124] соответственно. Однако на рис. 1 и 50 имеются ошибки (особенно для металлов 3*d* ряда), которые следует приписать *локальности* приближения функционала обмена и энергии корреляции. Например, теория ФЛП не устанавливает валентные зоны *s* и *d* точно в правильные относительные положения [45] и не дает правильного обменного расщепления в Ni [18, 150]. Хотя имеется еще возможность рассматривать корреляции как возмущение в рамках теории СС [33], для дальнейших более точных расчетов, основанных на первых принципах, потребуется построить простое *нелокальное* обобщение ФЛП приближения (см. например [145]).

Глава 7. СТРУКТУРА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Х. У. Кинг (H. W. King — Department of Engineering—Physics Technical University of Nova Scotia, Halifax, Nova Scotia, Canada)

1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Характерные физические и химические свойства, которые отличают металлы от других элементов, определяются электронной структурой их атомов. В табл. 1 элементы расположены в алфавитном порядке, установленном для их химических символов, и каждому элементу приписывается определенный *атомный номер* (от 1 для H до 103 для Lr).

Согласно модели, которая была предложена Резерфордом, атом можно представить в виде положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных электронов. Хотя в ядре сосредоточена почти вся масса атома, его диаметр (около 10^{-15} м) очень мал по сравнению с размерами всего атома, который составляет порядка 10^{-10} м. У атома с *атомным номером* Z положительный заряд ядра, выраженный в единицах заряда электрона ($e = 1{,}60209 \cdot 10^{-19}$ Кл), равен $+Z \cdot e$. Этот заряд несут Z *протонов*, каждый из которых имеет такую же массу, как ядро атома водорода (в 1836 раз больше массы электрона) и заряд $+e$.

В модели Резерфорда, ядра могут также содержать незаряженные частицы, которые называются *нейтронами*. Масса нейтрона почти такая же, как у протона (в 1839 раз больше массы электрона) и поэтому они вносят заметный вклад в атомные массы элементов, которые также приведены в табл. 1. Большая часть элементов состоит из атомов, имеющих различную массу, но одинаковый атомный номер, т. е. хотя число протонов остается одинаковым (равным атомному номеру Z), число нейтронов может быть различным, что и определяет образование так называемых *изотопов* с различными атомными массами. В табл. 1 приведены средние атомные массы элементов, представляющих смесь изотопов, встречающихся в природе, и поэтому их величины зачастую существенно отклоняются от целых чисел. Ближайшее к атомной массе целое число называется *массовым числом* и используется для обозначения изотопов, например ^{235}U и ^{238}U.

В современных ядерных теориях принято подразделять элементарные частицы на три категории.

Первая из них — *кварки*, которые имеют спин 1/2 и могут участвовать в сильных взаимодействиях. Предполагается сущест-

Таблица 1. **Международные атомные массы элементов (1979 г.)**

Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса	Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса
Ar	Аргон	18	39,948	Md	Менделевий	101	(258)
Ac	Актиний	89	227,0278	Mg	Магний	12	24,32
Ag	Серебро	47	107,880	Mn	Марганец	25	54,9380
Al	Алюминий	13	26,9815	Mo	Молибден	42	95,94
Am	Америций	95	(243)	N	Азот	7	14,0067
At	Астатин	85	(210)	Na	Натрий	11	22,98977
As	Мышьяк	33	74,9216	Nb	Ниобий	41	92,9064
Au	Золото	79	196,9665	Nd	Неодим	60	144,24
B	Бор	5	10,81	Ne	Неон	10	20,179
Ba	Барий	56	137,33	Ni	Никель	28	58,69
Be	Бериллий	4	9,0122	No	Нобелий	102	(259)
Bi	Висмут	83	208,9804	Np	Нептуний	93	237,0482
Bk	Беркелий	97	(249)	O	Кислород	8	15,9994
Br	Бром	35	79,904	Os	Осмий	76	190,2
C	Углерод	6	12,011	P	Фосфор	15	30,97376
Ca	Кальций	20	40,08	Pa	Протактиний	91	231,0359
Cd	Кадмий	48	112,41	Pb	Свинец	82	207,2
Ce	Церий	58	140,12	Pd	Палладий	46	106,42
Cf	Калифорний	98	(251)	Pm	Прометий	61	(145)
Cl	Хлор	17	35,453	Po	Полоний	84	(209)
Cm	Кюрий	96	(247)	Pr	Празеодим	59	140,9077
Co	Кобальт	27	58,9322	Pt	Платина	78	195,08
Cr	Хром	24	51,996	Pu	Плутоний	94	(244)
Cs	Цезий	55	132,9054	Ra	Радий	88	226,0254
Cu	Медь	29	63,546	Rb	Рубидий	37	85,4678
Dy	Диспрозий	66	162,50	Re	Рений	75	186,207
Er	Эрбий	68	167,26	Rh	Родий	45	102,9055
Es	Энштейний	99	(254)	Rn	Радон	86	(222)
Eu	Европий	63	151,96	Ru	Рутений	44	101,07
F	Фтор	9	18,9984	S	Сера	16	32,06
Fe	Железо	26	55,847	Sb	Сурьма	51	121,75
Fm	Фермий	100	(257)	Sc	Скандий	21	44,9559
Fr	Франций	87	(223)	Se	Селен	34	78,96
Ga	Галлий	31	69,72	Si	Кремний	14	28,0855
Gd	Гадолиний	64	157,25	Sm	Самарий	62	150,36
Ge	Германий	32	72,59	Sn	Олово	50	118,69
H	Водород	1	1,0079	Sr	Стронций	38	87,62
He	Гелий	2	4,0026	Ta	Тантал	73	180,9479
Hf	Гафний	72	178,49	Tb	Тербий	65	158,9254
Hg	Ртуть	80	200,59	Tc	Технеций	43	(98)
Ho	Гольмий	67	164,9304	Te	Теллур	52	127,60
I	Иод	53	126,9045	Th	Торий	90	232,0381
In	Индий	49	114,82	Ti	Титан	22	47,88
Ir	Иридий	77	192,22	Tl	Таллий	81	204,383
K	Калий	19	39,0983	Tm	Тулий	69	168,9342
Kr	Криптон	36	83,80	U	Уран	92	238,0289
La	Лантан	57	138,9055	V	Ванадий	23	50,9415
Li	Литий	3	6,94	W	Вольфрам	74	183,85
Lr	Лоуренсий	103	—	Xe	Ксенон	54	131,29
Lu	Лютеций	71	174,967	Y	Иттрий	39	88,9059

Продолжение табл. 1

Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса	Символ	Элемент	Атомный номер	Атомная масса
Yb	Иттербий	70	173,04	Zr	Цирконий	40	91,22
Zn	Цинк	30	65,38				

Примечания: 1. Значения, указанные в скобках, относятся к изотопам с максимальным периодом полураспада. Эти изотопы не обязательно являются наиболее известными.

2. В таблице приведены данные International Union of Pure and Applied Chemistry.

вование шести типов кварков[1]: *u*, *d*, *s*, *c*, *t*, *b*, но не все из них обнаружены до настоящего времени. Кварки могут объединяться с образованием больших сложных частиц, известных как *адроны*. Наиболее известными примерами адронов являются протоны, нейтроны и т. д. (которые общепринято называть *барионами*) и *мезоны* такие как *пионы*, пси-мезоны и т. д.

Вторая категория элементарных частиц носит название *лептоны*. Они также имеют спин 1/2, но в отличие от кварков, лептоны не вступают в сильные взаимодействия и не образуют сложных частиц. Предполагается, что существует шесть типов лептонов: *электроны*, *электронное нейтрино*, *мюоны*, *мюонное нейтрино*, *тяжелые лептоны* (τ и *τ-нейтрино*). Масса лептона составляет $1/(1{,}8 \div 1{,}9)\ 10^3$ массы адрона.

Третья категория элементарных частиц известна как *калибровочные бозоны*, которые рассматриваются как носители различных физических воздействий. *Гравитон* ассоциируется с силой тяжести. *Фотон* с электромагнетизмом, W^+, W^- и Z^0 *мезоны* со слабым ядерным взаимодействием. *Глюоны* могут образовывать сложные частицы. Наиболее экзотические из этих элементарных и сложных частиц имеют очень короткое время жизни и, следовательно, не дают вклада в межатомную связь, кристаллические структуры и наблюдаемые на практике химические и физические свойства веществ, каждые из которых имеют свою природу, обусловленную взаимодействиями более привычных протонов, электронов и фотонов.

В электрически нейтральном атоме Z протонам ядра соответствуют Z *орбитальных* электронов. Последние должны находиться в пределах строго определенных *энергетических уровней*, соответствующих главным квантовым числам $n = 1, 2, 3, \ldots, 7$ или обозначаемых буквами K, L M, ..., Q в порядке увеличения расстояния от ядра. Эти основные энергетические уровни в свою

[1] Такие обозначения приняты в отечественной литературе и происходят от английских слов *up*, *down*, *strange*, *charm*, *top* (*truch*), *bottom* (*beauty*), что означает: верхний, нижний, странный, очарованный, правдивый и красивый. *Прим. пер.*

очередь подразделяются на один или более *подуровней*, которые соответственно обозначаются буквами *s*, *p*, *d* и *f*, и могут содержать 1, 3, 5 или 7 электронных *орбиталей*.

Для определения энергетического состояния в атоме необходимо знать четыре квантовых числа. Главное квантовое число n связано с энергией электрона в данном состоянии, причем отрицательные величины энергии электронов, находящихся в основных оболочках, обратно пропорциональны n^2. Второе квантовое число l является мерой *момента количества движения* электрона и может иметь значения от нуля до $(n - 1)$. Значения l, равные 0, 1, 2 и 3 связаны соответственно с подоболочками, обозначаемыми буквами *s*, *p*, *d* и *f*. Поэтому *K*-оболочка может содержать только орбитали *s*-типа, *L*-оболочка — орбитали *s*- и *p*-типа, *M*-оболочка — орбитали *s*-, *p*- и *d*-типа и т. д.

Таким образом, с каждым увеличением главного квантового числа добавляется дополнительная подоболочка (табл. 2). Третье квантовое число m_l является мерой проекции момента количества движения на определенное направление (обычно это направление очень слабого внешнего магнитного поля). Это квантовое число может иметь любые значения от $+l$ до $-l$, включая нуль, ограничивая число орбиталей в *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подоболочках, как уже отмечалось выше. Четвертое квантовое число m_s определяется как проекция *спина* электрона на некоторое направление, например на направление приложенного магнитного поля. Спиновое квантовое число может принимать значения $\pm 1/2$ и, следовательно, каждая орбиталь, определяемая квантовыми числами n, l, m_l, может содержать два электрона с противоположными спинами, соответствующими квантовым числам $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Энергия атома в целом должна определяться путем суммирования энергий электронных состояний Z орбитальных электронов, поскольку каждое электронное состояние связано с определенной энергией. Квантовые законы ограничивают число электронов, находящихся в данном состоянии, не давая возможности всем электронам занять энергетические состояния с минимальной энергией. Это ограничение выражается *принципом Паули*, согласно которому никакие два электрона не могут находиться в двух совершенно одинаковых энергетических состояниях, определяемых четырьмя одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l и m_s. Поэтому в атоме любого элемента Z электронов распределяются по разрешенным состояниям таким образом, чтобы общая энергия атома была минимальной. Из рассмотрения электронной структуры атомов различных элементов, представленной в табл. 2, можно сделать заключение о том, что именно распределение электронов по основным оболочкам и подоболочкам является причиной появления у элементов хорошо известных периодических изменений валентности и свойств при последовательном увеличении атомного номера. Эти изменения иллюстрирует периодическая система элементов Менделеева (рис. 1).

Таблица 2. Электронные структуры металлов

Период	Элементы	*Z*	*K*	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*			*Q*
			1s (2)	2s (2)	2p (6)	3s (2)	3p (6)	3d (10)	4s (2)	4p (6)	4d (10)	4f (10)	5s (2)	5p (6)	5d (10)	5f (14)	6s (2)	6p (6)	6d (10)	7s (2)
1	H → He	1 → 2	1→2																	
2	Li → Be	3 → 4	2	1→2																
	B → Ne	5 → 10	2	2	1→6															
3	Na → Mg	11 → 12	2	2	6	1→2														
	Al → Ar	13 → 18	2	2	6	2	1→6													
4	K → Ca	19 → 20	2	2	6	2	6	—	1→2											
	Sc → Ni	21 → 28	2	2	6	2	6	1→10	0, 1, 2											
	Cu → Zn	29 → 30	2	2	6	2	6	10	1→2											
	Ga → Kr	31 → 36	2	2	6	2	6	10	2	1→6										
5	Rb → Sr	37 → 38	2	2	6	2	6	10	2	6	—		1→2							
	Y → Pd	39 → 46	2	2	6	2	6	10	2	6	1→10	—	0, 1, 2							
	Ag → Cd	47 → 48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1→2							
	In → Xe	49 → 54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1→6						
6	Cs → Ba	55 → 56	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1→2			
	La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2			
	Ce → Lu	58 → 71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1→14	2	6	0, 1	—	2			
	Hf → Pt	72 → 78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1→10	—	0, 1, 2			
	Au → Hg	79 → 80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1→2			
	Tl → Rn	81 → 86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1→6		
7	Er → Ra	87 → 88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1→2
	Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2
	Th → Md	90 → 101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1→12	2	6	1, 2	2

Примечания. 1. Цифры в круглых скобках обозначают максимальное число электронов в соответствующих подоболочках. 2. Стрелка в колонке, относящейся к заполнению подоболочек (→), означает, что данная подоболочка будет заполняться в элементах, которые представлены во второй колонке. 3. 3*d*-, 4*d*-, 5*d*- и 6*d*-оболочки не заполняются до тех пор, пока не началось заполнение наружных $(n+1)$ *s*-оболочек. 4. 4*f*- и 5*f*-оболочки заполняются только после заполнения наружных $(n+1)$ *s*- и $(n+1)$ *p*-оболочек и начнут заполняться $(n+1)$ *d*- и $(n+2)$*s*-оболочки.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
1-ый	1 A_3^a H	2 A_3^a He																
2-ой	3 A_2 Li	4 A_3 Be											5 T B	6 H C	7 C^a N	8 M^a O	9 M^a F	10 A_2^a Ne
3-ий	11 A_2 Na	12 A_3 Mg											13 A_1 Al	14 A_4 Si	15 O P	16 O S	17 O^a Cl	18 A_1^a Ar
4-ый	19 A_2 K	20 A_1 Ca	21 A_3 Sc	22 A_3 Ti	23 A_2 V	24 A_2 Cr	25 C Mn	26 A_2 Fe	27 A_3 Co	28 A_1 Ni	29 A_1 Cu	30 A_3 Zn	31 O Ga	32 A_4 Ge	33 A_7 As	34 A_8 Se	35 O^a Br	36 A_1^a Kr
5-ый	37 A_2 Rb	38 A_1 Sr	39 A_3 Y	40 A_3 Zr	41 A_2 Nb	42 A_2 Mo	43 A_3 Tc	44 A_3 Ru	45 A_1 Rh	46 A_1 Pd	47 A_1 Ag	48 A_3 Cd	49 A_6 In	50 A_5 Sn	51 A_7 Sb	52 A_8 Te	53 O I	54 A_1^a Xe
6-ой	55 A_2 Cs	56 A_2 Ba	57 H La	72 A_3 Hf	73 A_2 Ta	74 A_2 W	75 A_3 Re	76 A_3 Os	77 A_1 Ir	78 A_1 Pt	79 A_1 Au	80 R^a Hg	81 A_3 Tl	82 A_1 Pb	83 A_7 Bi	84 C Po	85 ? At	86 ? Rn
7-ой	87 ? Fr	88 A_2 Ra	89 A_1 Ac															

58 A_1 Ce	59 H Pr	60 H Nd	61 H Pm	62 H Sm	63 A_2 Eu	64 A_3 Gd	65 A_3 Tb	66 A_3 Dy	67 A_3 Ho	68 A_3 Er	69 A_3 Tm	70 A_1 Yb	71 A_3 Lu
90 A_1 Th	91 T Pa	92 O U	93 O Np	94 M Pu	95 H Am	96 H Cm	97 H Bk	98 ? Cf	99 ? Es	100 ? Fm	101 ? Md	102 ? No	103 ? Lr

Рис. 1. Периодическая таблица и структура элементов при комнатной температуре. Данные работы Кинга [5]; полное описание представлено в работе Парсона [11]:

A_1 — г. ц. к. (см. рис. 4); A_2 — о. ц. к. (см. рис. 5); A_3 — г. п. у. (см. рис. 6); A_4 — кубическая решетка типа алмаза (см. рис. 7, *г*); A_5—объемноцентрированная тетрагональная; A_6—гранецентрированная тетрагональная; A_7— ромбоэдрическая (см. рис. 7, *в*); A_8 — тригональная (см.рис. 7, *б*); H — гексагональная (обычно плотноупакованная ABAC ...); R — ромбоэдрическая; C —сложная кубическая; M — моноклинная; O — орторомбическая; T — тетрагональная; *a* — низкие температуры

Первый период на рис. 1 составляют только два элемента — водород и гелий. Их орбитальные электроны занимают 1*s*-состояния *K*-оболочки. Второй и третий периоды содержат по восемь элементов каждый и часто называются *короткими периодами*. Внутренние электроны всех элементов, составляющих эти периоды, образуют конфигурацию гелия или неона, а внешние последовательно заполняют $(2s + 2p)$- и $(3s + 3p)$-орбитали соответственно *L*- и *M*-оболочек. Элементы, которые имеют один или два внешних электрона на *s*-орбиталях, объединяются в подгруппы IA и IIA, а которые имеют от одного до шести электронов на *p*-орбиталях, относятся к подгруппам от IIIB до 0 (см. рис. 1). Таким образом, инертные газы, расположенные в нулевой подгруппе, имеют по восемь внешних электронов, которые полностью заполняют соответствующие $(ns + np)$-орбитали.

У калия и кальция, первых двух элементов четвертого периода, «избыточные» по сравнению с оболочкой аргона электроны занимают 4*s*-орбитали *N*-оболочки, и поэтому эти элементы относятся к подгруппам IA и IIA соответственно. Однако у следующего элемента этого периода — скандия — установленная для второго и третьего периодов закономерность не выполняется, так как внешние электроны заполняют теперь 3*d*-орбитали *M*-оболочки, предпочитая их орбиталям 4*p*. От скандия до никеля происходит постепенное заполнение 3*d*-орбиталей, а следующие два элемента — медь и цинк — имеют внешние электроны на орбиталях 4*s* при наличии целиком заполненной подоболочки 3*d*. Таким образом, медь и цинк имеют такую же валентность, как калий и кальций соответственно, однако, поскольку 3*d*-подоболочка у этих элементов целиком заполнена, их физические свойства существенно отличаются от свойств металлов подгрупп IA и IIA, в связи с чем их обычно объединяют в отдельные подгруппы IB и IIB соответственно. У остальных элементов четвертого периода — от галлия до криптона — идет постепенное заполнение 4*p*-подоболочки, и они входят соответственно в подгруппы IIIB — 0.

Энергетические различия между орбиталями 3*d* и 4*s* весьма незначительны, причем, как мы видели выше, у калия $E_{4s} < E_{3d}$, тогда как у меди, наоборот, $E_{3d} < E_{4s}$. Это изменение относительных значений энергии орбиталей 3*d* и 4*s* происходит постепенно в ряду элементов от скандия до никеля, которые известны как переходные металлы и обычно располагаются в подгруппах IIIA — VIII, как показано на рис. 1. Во всех этих элементах по мере постепенного заполнения 3*d*-подоболочки число электронов на 4*s*-орбиталях может равняться 0, 1 или 2. Это является причиной проявления у переходных металлов переменной валентности, а также того, что переходные металлы, за исключением элементов подгрупп IIIA и IVA, имеют очень мало общего с соответствующими элементами в подгруппах B.

Электронные структуры элементов пятого периода подчиняются закономерности, описанной выше для элементов четвер-

того периода. В рубидии и стронции происходит заполнение 5s-орбитали O-оболочки (внешней по отношению к оболочке криптона), а затем следует вторая группа переходных металлов от иттрия до палладия, так как энергия 4d-орбиталей N-оболочки становится значительно ниже энергии E_{5s}. После заполнения 4d-подоболочки заполняются 5s- и 5p-уровни в ряду элементов серебро — кадмий и индий — ксенон, которые входят в группы IB—IIB и IIIB—0 соответственно. Однако у ксенона все же остается незаполненной одна внутренняя оболочка, а именно подоболочка 4f на N-оболочке (см. табл. 2).

В шестом периоде также наблюдается нарушение непрерывного заполнения электронных состояний по мере увеличения атомного номера. Это вызвано тем, что энергии 6s-, 5 d- и 4f-орбиталей очень близки между собой, и порядок заполнения подоболочек в связи с повышением энергии изменяется в пределах периода. У цезия и бария 6s-орбитали имеют минимальную энергию, поэтому эти элементы входят соответственно в подгруппы IA и IIA. С лантана ($Z = 57$) начинается новая серия переходных металлов благодаря заполнению 5 d-подоболочки; однако этот процесс немедленно прекращается в связи с тем, что в элементах от церия до лютеция (Z от 58 до 91) происходит заполнение 4f-подоболочки. Эти элементы, известные под названием *редкоземельных* или *лантанидов*, представлены на рис. 1 отдельным рядом. Физические и химические свойства очень незначительно изменяются в пределах указанного ряда, поскольку 4f-орбитали располагаются достаточно глубоко во внутренней части атомов, а внешние электронные конфигурации этих элементов очень близки (табл. 2). Заполнение 5 d-подоболочки, которое началось с лантана, продолжается затем с гафния до платины. Эти элементы образуют третий ряд переходных металлов, после чего шестой период заполняется в обычном порядке, т. е. от золота до ртути происходит заполнение 6s-уровней, а от таллия до радона — 6p-уровней.

В седьмом периоде энергии уровней 5f, 6d и 7s также очень близки. В связи с этим нельзя с полной определенностью говорить о точной конфигурации внешних электронов у некоторых элементов, однако общая закономерность сводится к следующему. У франция и радия внутренние электроны имеют конфигурацию радона и заполняют 7s-орбитали, поэтому эти элементы соответственно расположены в подгруппах IA и IIA. Атом актиния имеет два электрона на 7s-уровнях и один электрон в 6 d-подоболочке; таким образом, с актиния начинается другая возможная серия переходных элементов. Следующий элемент — торий, который обычно хотя и располагается среди актинидов (как показано на рис. 1), имеет по два электрона на орбиталях 7s и 6 d, и в связи с этим его по существу следовало бы отнести к переходным металлам подгруппы IVA. В оставшихся элементах заполнение 6 d-подоболочки прерывается в связи с тем, что начинают заполняться незаполненные 5f-орбитали N-оболочки, в результате образуется другой

ряд элементов, подобный редкоземельным металлам и известный под названием *актиниды*.

Электронные структуры элементов, представленные в табл. 2, присущи изолированным или *свободным атомам*, в которых различные типы орбиталей имеют дискретные значения энергии Однако, при сближении двух атомов элемента значения внешних орбиталей не остаются дискретными, а размываются в определенную энергетическую область, известную под названием *энергетической зоны* (см. гл. 6). Когда атомы какого-либо элемента тесно соприкасаются, как например, в кристалле, то энергетические зоны, связанные с размытием различных орбиталей, могут оказаться настолько широкими, что при этом некоторые из них будут перекрываться, в результате чего возможно образование *гибридных орбиталей*. Например, ns- и np-орбитали могут в результате гибридизации давать sp-гибридные орбитали, а ns-, np- и (n — 1) d-орбитали могут образовывать sp d-гибридные орбитали. Эти гибридные орбитали могут вносить определенный вклад в силы межатомного взаимодействия в кристалле.

2. СИЛЫ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

2.1. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Химическая неактивность инертных газов обусловлена тем, что внешняя электронная структура атомов, состоящая из восьми электронов, целиком заполняющих ns и np-подоболочки, является весьма стабильной конфигурацией. Большая часть элементов подгрупп A и B может иметь электронную структуру, подобную структуре одного из инертных газов, если соответствующие атомы отдадут или примут один или несколько электронов. Например, в ионных соединениях NaCl и MgS ионы Na^+ и Mg^{2+} имеют электронную конфигурацию неона, а ионы Cl^- и S^{2-}— электронную конфигурацию аргона. *Ионная связь* (ее также называют *полярной*, *гетерополярной* или *электровалентной*) в таких соединениях является результатом электростатического притяжения между разноименно заряженными ионами. При достаточно тесном сближении ионов их внутренние электронные оболочки приходят в соприкосновение, однако взаимного проникновения этих оболочек не происходит вследствие ограничения, согласно которому только один электрон может находиться в данном электронном состоянии (принцип запрета Паули). Это приводит к возрастанию сил отталкивания. Борном и Майером получено следующее выражение для вкладов сил притяжения и отталкивания в энергию решетки:

$$u = -Ae^2/d + B \exp(d/\rho), \qquad (1)$$

где e — заряд электрона; d — расстояние между ионами. Первый член этого выражения представляет вклад, который дает электростатическое притяжение между противоположно заряженными

ионами. Константа A известна под названием *постоянной Маделунга* и связана с кристаллической структурой ионного соединения. Обычно она бывает порядка единицы. Второй член уравнения (1) представляет собой эмпирическое выражение, характеризующее силы отталкивания между ионами. Величина ρ, входящая в этот член, определяется из измерений сжимаемости. Для большинства солей второй член можно аппроксимировать выражением B/d^{10}, из которого следует, что при малых расстояниях между ионами отталкивание быстро растет.

Единственное ограничение, накладываемое на кристаллическую структуру ионного соединения A_xB_y, заключается в том,

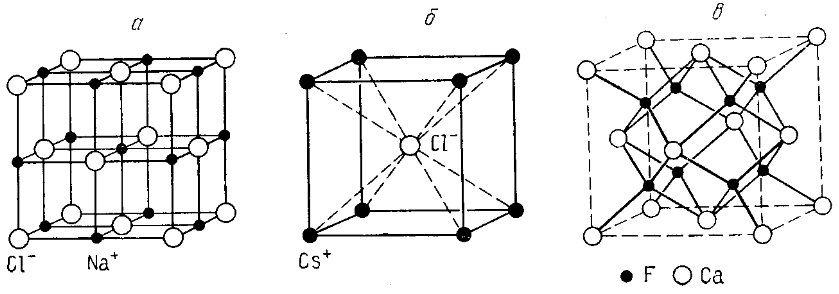


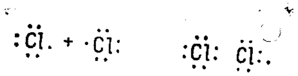
Рис. 2. Кристаллические структуры некоторых ионных соединений: *а* — NaCl; *б* — CsCl; *в* — CaF_2

что между числом ближайших соседних ионов типа A и B поддерживается отношение $x : y$. Кристаллическая структура, свойственная ионным соединениям, в значительной степени зависит от относительных размеров двух типов ионов. В соединении NaCl ионы значительно отличаются по размерам, причем, как показано на рис. 2, *а*, каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора и в свою очередь каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. В структуре CsCl оба типа ионов имеют близкие размеры, и каждый ион хлора окружен восемью ионами цезия (рис. 2, *б*). Эти примеры показывают, что число ближайших соседних ионов, т. е. координационное число кристалла, не является характеристикой ионного типа связи. Структура CaF_2, приведенная на рис. 2, *в*, служит примером структуры, когда x не равен y. Каждый ион кальция окружен восемью ионами фтора, тогда как каждый ион фтора имеет только четыре соседних иона кальция. Таким образом, координационное число этого кристалла получается равным 8 : 4.

Как правило, ионные соединения отличаются высокой температурой плавления, прочностью и твердостью, и низким коэффициентом термического расширения. Эти свойства указывают на большую прочность межатомной связи. Ионные кристаллы являются изоляторами, поскольку все электроны в ионных кристаллах сосредоточены на атомных орбиталях отдельных атомов и не могут давать вклада в проводимость. Однако характерным свойством ионных кристаллов является способность проводить ток в расплавленном состоянии за счет перемещения ионов.

2.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Стабильный ($ns + np$)-октет электронов, характерный для инертных газов, может быть также получен путем обобществления электронов, принадлежащих разным атомам. Например, у атома хлора не хватает всего одного электрона для образования стабильной конфигурации типа аргона. Следовательно, два атома хлора могут поделить между собой два электрона, образуя молекулу хлора Cl_2, как это показано ниже:



Такая связь между двумя атомами известна под названием *единичной ковалентной* или *гомополярной*. Два обобществленных электрона должны иметь противоположно направленные спины, а ковалентную связь можно представить как осциллирующее обменное взаимодействие электронов, принадлежащих двум атомам, в результате которого возникает эффект *резонанса*, т. е. электроны принадлежат частично обоим атомам и не связаны ни с одним из них. В общем случае число единичных ковалентных связей, которые может образовать данный атом путем обобществления электронов, равно числу электронов, необходимых для заполнения ($ns + np$)-подоболочек. Элементы, которые имеют N электронов на ($ns + np$)-подоболочках, будут принадлежать к N-ной группе периодической системы и, следовательно, смогут принять участие в образовании ($8 - N$) единичных ковалентных связей. Однако не все эти связи должны быть обязательно единичными: атомы могут образовывать и двухкратные и трехкратные связи, отдавая в общее пользование соответственно два или три электрона. Очевидно также, что при образовании ($8 - N$) единичных ковалентных связей число ближайших соседей в структуре элемента должно быть равно ($8 - N$). Это так называемое правило ($8 - N$) не применимо к элементам I—III групп, так как даже в том случае, если координационное число структуры этих элементов было бы равно ($8 - N$), количество внешних электронов оказалось бы недостаточным для образования путем обобществления электронов заполненных ($ns + np$)-октетов вокруг каждого атома.

Ковалентная связь отличается от ионной тем, что все ковалентные связи, которые образуют данный атом, жестко связывают его с каждым другим атомом, т. е. ковалентные связи являются *пространственно направленными*. Точные угловые соотношения между связями зависят от числа и типа электронов, принимающих участие в образовании связи. Например, известно, что электронные облака s-орбиталей являются сферически симметричными, электронные облака трех p-орбиталей вытянуты в трех взаимно пер-

пендикулярных направлениях, а d- и f-орбитали имеют еще более сложное строение электронного облака. Однако у большинства кристаллов в образовании связей принимают участие электроны, располагающиеся на гибридизированных орбиталях. При этом пространственное расположение связей зависит от того, какие из орбиталей играют преобладающую роль. Например, предполагается, что в алмазе один s-электрон может перейти на p-орбиталь, в результате чего все четыре внешних электрона оказываются неспаренными. При этом, вместо трех p-орбиталей, расположенных под прямыми углами, и одной ненаправленной s-орбитали в алмазе образуются четыре гибридные sp-орбитали, которые направлены к вершинам правильного тетраэдра (см. рис. 7, *г*).

Кристаллы, подобные алмазу, в которых единственным типом связи является ковалентная связь, имеют высокие температуру плавления, прочность и твердость. Они, подобно ионным кристаллам, являются изоляторами, так как все внешние электроны полностью заняты в ковалентных связях. Однако эти два типа связи различимы поскольку при плавлении ионные кристаллы становятся проводниками, тогда как ковалентные кристаллы являются изоляторами как в твердом, так и в жидком состояниях.

2.3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА СВЯЗЬ

Все атомы, ионы и молекулы испытывают слабое взаимное притяжение друг к другу, которое носит название ван-дер-ваальсовых сил. Однако в большинстве кристаллов эти силы весьма малы по сравнению с другими более значительными силами связи, например ионной или ковалентной связями. Тем не менее, ван-дер-ваальсовы силы играют важную роль при образовании структур инертных и двухатомных газов в твердом состоянии (где они оказываются единственными силами, удерживающими атомы или молекулы в кристалле), а также в некоторых анизотропных структурах, таких как кристаллы селена (см. рис. 7, *б*), где с их помощью осуществляется связь в определенных кристаллографических направлениях. Природа ван-дер-ваальсовых сил заключается в явлении поляризации, которая вызвана влиянием поля электронов, движущихся вокруг ядра данного атома, на движение электронов вокруг ядра соседнего атома. В анизотропной молекуле этот эффект может привести к возникновению дипольного момента, однако в симметричных конфигурациях (например, в кристаллах твердых инертных газов) возникновения результирующего дипольного момента не наблюдается, поскольку поляризационные явления возникают одновременно с непрерывно изменяющимися полями в соседних атомах. Вклад ван-дер-ваальсовых сил в энергию решетки u определяется выражением

$$u = 3\hbar\nu_0 - 3\hbar\nu_0\alpha^2/4d^6, \qquad (2)$$

где ν_0 — частота колебаний двух атомов (или молекул); α — константа, связанная с их поляризуемостью; $\hbar$ — постоянная Планка; d — расстояние между атомами. Первый член в этом выражении представляет энергию изолированных атомов, а второй — характеризует энергию взаимодействия соседних атомов в кристалле. Из уравнения (2) следует, что ван-дер-ваальсовы силы быстро убывают с увеличением межатомного расстояния. Это согласуется с крайней слабостью ван-дер-ваальсовой связи. Притяжение, вызываемое ван-дер-ваальсовыми силами компенсируется силами отталкивания, которые препятствуют перекрытию электронных оболочек атомов или молекул [второй член в уравнении (1)].

Поскольку при образовании ван-дер-ваальсовой связи не происходит обмена электронами или их обобществление, структура образующихся кристаллов определяется главным образом геометрическими факторами и имеет тенденцию к плотной упаковке. Такие кристаллы являются изоляторами, поскольку все электроны по-прежнему прочно связаны в ($ns + nd$)-октеты. Электрические свойства таких кристаллов определяются свойствами отдельных атомов или молекул и очень мало изменяются при переходе от твердого к жидкому или газообразному состояниям.

2.4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическую связь можно представить как силу притяжения между положительно заряженными ионами и окружающим их газом «свободных» электронов. Свободные электроны не связаны с каким-либо определенным атомом и их подвижность в ионной решетке определяет тепло- и электропроводность. Представление о металлической связи развивалось первоначально для объяснения характерных физических свойств металлов, а объяснению значительной величины сил сцепления между атомами в металлах до последнего времени придавали только второстепенное значение. Поскольку электронная теория металлов рассматривается в другой главе, то в настоящем разделе достаточно будет отметить, что различные составляющие энергии кристалла, связанного силами металлической связи, можно записать в виде выражения

$$u = -Ae^2/\Omega^{1/3} + B/\Omega^{2/3} + Ce^2/\Omega, \qquad (3)$$

где Ω — атомный объем (объем, приходящийся на один атом) в кристалле. Первый член этого выражения представляет собой потенциальную энергию свободных электронов, второй — их кинетическую энергию, а третий член — кинетическую энергию электронов, занимающих более низкие энергетические состояния. Сумма этих трех составляющих дает результирующую кривую, которая представлена на рис. 3. Минимум энергии соответствует линейному размеру r_0, который можно рассматривать как атомный радиус, соответствующий равенству $4/3\pi r_0^3 = \Omega$. Разность энергии ΔE на рис. 3 представляет собой работу, необходимо для того, чтобы перевести металлический кристалл в газ из положительно заряженных ионов. Следовательно, теплота сублимации

металла (см. 4.1) может быть получена из ΔE вычитанием потенциала ионизации свободных атомов. Кроме того, величина радиуса кривизны приведенного графика в области минимума может быть использована для определения сжимаемости металла (см. 4.1).

Расчеты значений периодов решетки, теплоты сублимации и коэффициентов сжимаемости щелочных металлов группы IA согласуются с экспериментальными значениями этих величин. Однако для металлов подгруппы IB — меди, серебра и золота — расчетные значения периодов решетки и коэффициентов сжимаемости оказались несколько заниженными. Эти расхождения связывают с тем, что у металлов подгруппы IB относительные различия между атомными и ионными радиусами намного меньше, чем у щелочных металлов. Следовательно, у меди, серебра и золота ионные остовы приходят в соприкосновение до того, как межатомное расстояние станет равным значению r_0, соответствующему минимуму энергии на рис. 3. Для того чтобы уменьшить межатомное расстояние и по возможности приблизить его к величине r_0, металлы подгруппы IB кристаллизуются в плотноупакованные структуры с высокой координацией, тогда как у щелочных металлов при наличии межатомных расстояний, сравнимых с r_0, получается менее плотно упакованная структура. В связи с этим, если при расчетах сжимаемости меди внести поправку на силы отталкивания, препятствующие взаимному проникновению ионных оболочек, как и в случае ионной связи [уравнение (1)], то получающиеся при этом значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Различие между структурами и свойствами металлов подгрупп IA и IB иллюстрирует тот факт, что металлическая связь не накладывает ограничений на число ближайших соседних атомов и величина сил взаимного притяжения между электронами и ионами может быть существенно различной.

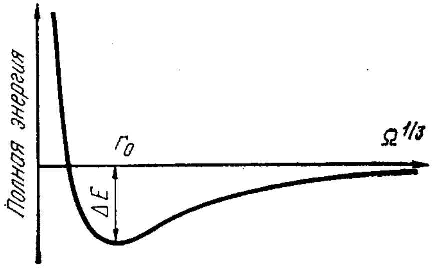


Рис. 3. Полная энергия металла в зависимости от межатомного расстояния

2.5. РЕЗОНАНСНАЯ СВЯЗЬ

Исследования структуры бензольного кольца привели к заключению о том, что в случае, когда возможны несколько конфигураций ковалентных связей, то путем *резонанса* между различными конфигурациями может образовываться структура, соответствующая более низкой энергии. Представление о резонансе предполагает возможность существования *одно-* и *трехэлектронных ковалентных связей* с энергиями, равными половине энергий

соответственно единичных и тройных связей. Представление о резонансной связи было введено Полингом [10] применительно к переходным металлам. Он предложил, что электроны $(n-1)$ d-подоболочки распределяются между *атомными* и *связывающими* орбиталями. Электроны атомных орбиталей связаны с отдельными атомами и определяют магнитные свойства металла. Электроны, расположенные на связывающих орбиталях, предположительно образуют ковалентные связи (путем гибридизации с ns- и np-орбиталями), которые резонируют между большим числом направлений связи. Последние характеризуются *показателем связи n*, который равен v/L, где v — число единичных ковалентных связей, резонирующих между L-положениями, причем L — координационное число (*лиганд*) металлического кристалла.

Межатомное расстояние d_n трех типов ковалентных связей у углерода [$(C-C) = d_1 = 1{,}54$ Å, $(C=C) = d_2 = 1{,}33$ Å, $(C \equiv C) = d_3 = 1{,}20$ Å] в первом приближении можно представить в виде эмпирического уравнения

$$d_n = d_1 - 0{,}7 \lg n, \qquad (4)$$

где n — показатель связи, о котором говорилось выше. Полинг [10] использовал уравнение (4) применительно к резонирующей металлической связи с численным коэффициентом 0,6, что позволило учесть сокращение длины связи за счет резонанса, и получил

$$d_n = d_1 - 0{,}6 \lg n. \qquad (5)$$

Это уравнение иллюстрирует, что межатомные расстояния в металлах должны уменьшаться с увеличением показателя n, т. е. с увеличением числа единичных связей v или с уменьшением координационного числа L. С помощью уравнения (5) были рассчитаны так называемые *радиусы единичной металлической связи* ($r_1 = d_1/2$) для металлических элементов [10]. Однако точность принятых значений v и возможность применения уравнения (4) с металлом является предметом дискуссии (см. например, [1]).

Хотя характеристики различных типов связи для наглядности рассматриваются в отдельности, наличие в кристаллах различных элементов только одного вида связи можно считать скорее исключением, чем правилом. Такими исключениями являются некоторые элементы (но не все) подгрупп IA, IVB и 0. Атомы этих элементов связаны соответственно металлической, ковалентной и ван-дер-ваальсовой связями. Ионная связь по своей природе требует наличия двух или более видов ионов (т. е. положительных и отрицательных), и поэтому в кристаллах чистых элементов не встречается. Однако во многих интерметаллических соединениях одновременно существуют ионная и металлическая связи, а в молекулах галогеноводородов предполагается наличие резонанса между ковалентными и ионными связями. Поэтому на практике часто трудно установить четкую границу между различными типами связи, которые имеются в данном кристалле.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. ТИПИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрение периодической системы элементов, представленной на рис. 1, показывает, что (за исключением марганца и ртути) элементы подгруппы А, в том числе переходные металлы и большинство редкоземельных элементов, а также металлы подгрупп IB и IIB кристаллизуются в одну или несколько типичных метал-

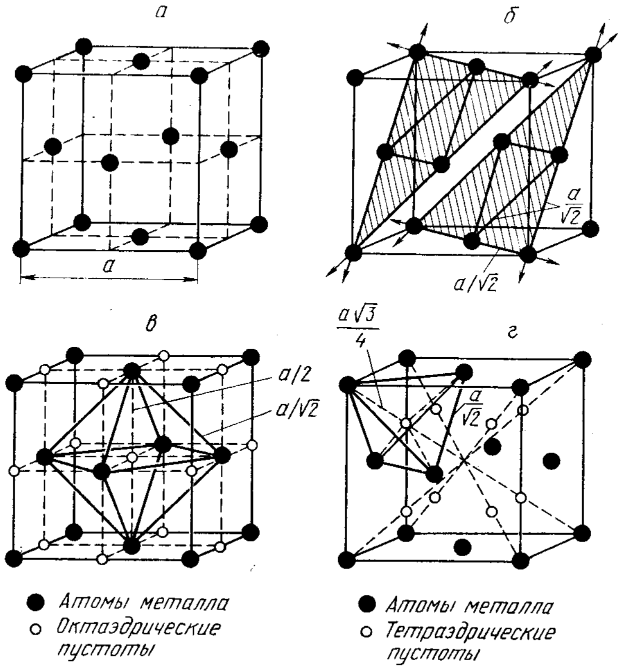


Рис. 4. Кубическая гранецентрированная решетка:
а — элементарная ячейка; *б* — плотноупакованные плоскости {111}; *в* — октаэдрические пустоты; *г* — тетраэдрические пустоты

лических структур, представленных ниже[1]: кубическую гранецентрированную (A_1, г. ц. к.), кубическую объемноцентрированную (A_2, о. ц. к.) и гексагональную плотноупакованную (A_3, г. п. у.). Эти структуры приведены соответственно на рис. 4—6.

В *кубической гранецентрированной* решетке A_1 атомы располагаются в вершинах элементарной ячейки и в центрах ее граней

[1] Символы A_1, A_2 и т. д. приняты в качестве международного обозначения типов кристаллических структур. Впервые они были введены в справочнике по кристаллическим структурам «Strukturbericht». Более подробное описание изложено в работе [11].

(рис. 4, *а*). Каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей, расположенных на одинаковых расстояниях, равных $a/\sqrt{2}$ ($= 0{,}707a$), где a — ребро элементарной ячейки. Вторая координационная сфера состоит из шести атомов, расположенных на значительно больших расстояниях, равных a. Таким образом, координационное число в данной решетке равно 12. Рассматриваемая структура содержит два типа пустот (междоузлий), которые могут занимать более мелкие атомы других элементов. Небольшие междоузлия, или пустоты, находящиеся в центре куба и посредине его ребер показаны на рис. 4, *в*. Каждая из таких пустот окружена шестью атомами г. ц. к. решетки, расположенных в вершинах правильного октаэдра. В связи с этим такие пустоты называются *октаэдрическими* междоузлиями. Положение этих пустот хорошо проиллюстрировано на примере структуры NaCl, представленной на рис. 2, *а*, в которой ионы хлора образуют кубическую гранецентрированную решетку, а более мелкие ионы натрия занимают октаэдрические пустоты. Такие же положения занимают атомы углерода в решетке аустенита в стали.

Более мелкие пустоты, показанные на рис. 4, *г* называются *тетраэдрическими* в связи с тем, что их окружают четыре атома кубической гранецентрированной решетки. Положение тетраэдрических пустот хорошо иллюстрируется на примере структуры CaF_2 на рис. 2, *в*. В данном случае более крупные ионы фтора занимают тетраэдрические пустоты в кубической гранецентрированной решетке, образованной более мелкими ионами кальция. В структуре цинковой обманки заняты только четыре из имеющихся восьми тетраэдрических пустот, в результате чего расположение атомов оказывается таким же, как у алмаза (см. рис. 7, *г*). Отличие структуры алмаза в том, что она состоит из атомов одного сорта. Если предположить, что кубическая гранецентрированная решетка построена из жестких шаров радиусом r, соприкасающихся друг с другом, то максимальный радиус сферы, которую можно было бы поместить в имеющиеся промежутки, окажется равным $0{,}41r$ и $0{,}225r$ соответственно для октаэдрических и тетраэдрических пустот. Наиболее плотноупакованными плоскостями в структуре гранецентрированного куба являются плоскости {111}, в которых атомы располагаются в углах равносторонних треугольников, как показано на рис. 4, *б*. Каждая из этих плоскостей имеет три плотноупакованных направления, по которым атомы можно считать соприкасающимися друг с другом.

Структура *объемноцентрированного куба* A_2 является менее плотноупакованной, чем кубическая гранецентрированная. Атомы в решетке о. ц. к. располагаются в вершинах и в центре элементарной ячейки, как показано на рис. 5, *а*. Каждый атом в этой решетке имеет восемь ближайших соседей, расположенных на одинаковом расстоянии, равном $^1/_2 a\sqrt{3}$ ($0{,}866a$), где a — длина ребра куба элементарной ячейки. Шесть следующих соседей распола-

гаются на расстоянии a. Координационное число такой структуры обычно принимается равным восьми, но иногда его обозначают как (8 + 6). В структуре о. ц. к. также имеется два типа междоузлий. Более крупные расположены на гранях элементарной ячейки (рис. 5, *г*) и окружены четырьмя атомами о. ц. к. решетки, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Более мел-

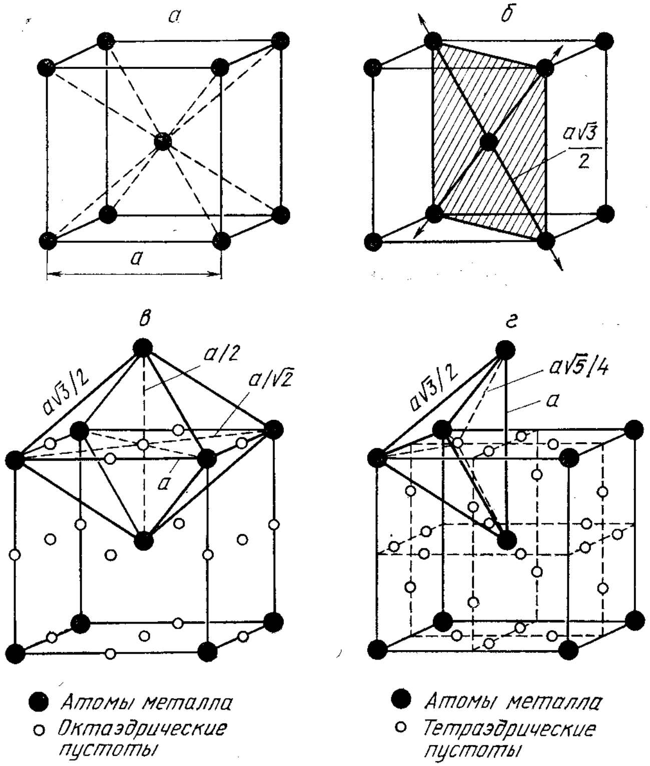


Рис. 5. Кубическая объемноцентрированная решетка:
а — элементарная ячейка; *б* — направления плотнейшей упаковки в плоскостях {110}; *в* — октаэдрические пустоты; *г* — тетраэдрические пустоты

кие пустоты окружены шестью атомами, занимающими места в вершинах неправильного октаэдра. Они располагаются в центрах ребер и граней элементарной ячейки, как показано на рис. 4, *в*. Если структура о. ц. к. построена из жестких шаров, то в тетраэдрические пустоты можно поместить сферу радиусом $0{,}291r$, а в октаэдрические — $0{,}154r$. Таким образом, максимальный размер сферы, которую можно поместить в пустоты кубической объемноцентрированной решетки, образованной из жестких шаров, оказывается меньше размера сферы, которую можно поместить в пустоты более плотноупакованной гранецентрированной кубической решетки.

Интересно отметить, что внедрение атома с радиусом больше $0{,}291r$ в тетраэдрическую пору должно привести к смещению всех четырех окружающих атомов, тогда как внедрение атома с радиусом больше $0{,}154r$ в октаэдрическую пору будет приводить к сдвигу только двух атомов в направлении, параллельном ребру куба элементарной ячейки. Это вызывает появление напряжений, которые могут релаксировать за счет расширения решетки только в этом направлении. По-видимому, по этой причине межузельные атомы углерода занимают в решетке α-железа октаэдрические междоузлия. В структуре мартенсита атомы углерода занимают октаэдрические пустоты, расположенные только на ребрах, параллельных оси c, и в центрах граней, перпендикулярных этой оси. Это приводит к тетрагональному искажению исходной о. ц. к. решетки α-железа. В кубической объемноцентрированной решетке нет плотноупакованных плоскостей, аналогичных плоскостям {111} в решетке г. ц. к. Наиболее плотноупакованными являются двенадцать плоскостей {110} (см. рис. 5, *б*). В таких плоскостях имеется два плотноупакованных направления, вдоль которых жесткие шары будут соприкасаться.

Гексагональная плотноупакованная структура A_3 состоит из отдельных слоев, причем каждый атом любого слоя окружен шестью расположенными на равных расстояниях соседями, принадлежащими этому же слою, и, кроме того, имеет по три ближайших соседа в слоях, расположенных выше и ниже данного слоя (рис. 6, *а*). Расстояние между атомами в гексагональных слоях обозначается через a, а высота элементарной ячейки через c. Шесть ближайших соседей, расположенных в смежных слоях, находятся на расстояниях a' от данного атома (которое равняется $^1/_3a^2 + {}^1/_4c^2$). Если отношение осей c/a составит $(8/3)^{1/2} = 1{,}6330$, то a' станет равна a. Такая структура называется идеальной *плотноупакованной*, причем координационное число в этом случае, так же как и в структуре г. ц. к., равно 12. Большинство металлов с гексагональной плотноупакованной структурой имеет отношение осей, лежащее в интервале 1,56—1,63, т. е. несколько ниже идеального значения. Исключение составляют цинк и кадмий, которые имеют отношение осей соответственно равное 1,86 и 1,89. Электронные облака атомов цинка и кадмия искажены и не обладают сферической симметрией. Это приписывается возникновению между атомами в плоскости (00.1) ковалентной составляющей связи. Следует отметить, что хотя идеального отношения в чистых металлах не найдено, однако оно наблюдается у некоторых фаз в сплавах (см. [8]).

В гексагональной плотноупакованной решетке также имеется два типа пустот, которые показаны на рис. 6, *в* и *г*. Положение октаэдрических пустот проиллюстрировано на примере структуры арсенида никеля, в которой атомы мышьяка образуют гексаго-

нальную плотноупакованную решетку, а атомы никеля занимают октаэдрические пустоты, образуя простую гексагональную решетку, высота которой равна половине высоты элементарной ячейки. В решетке вюрцита заняты лишь некоторые тетраэдрические пустоты, в результате чего образуется структура, сходная со структурой цинковой обманки, о которой упоминалось выше.

Диаметры жестких сфер, которые можно поместить в указанные выше два типа пустот оказываются такими же, как и в случае кубической гранецентрированной решетки, т. е. равны $0{,}41r$ для октаэдрических пустот и $0{,}225r$ для тетраэдрических [1]. Это иллю-

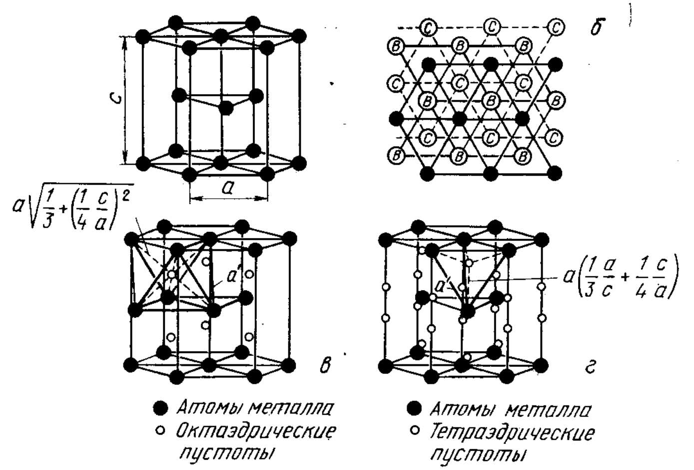


Рис. 6. Гексагональная плотноупакованная решетка:
а — элементарная ячейка; *б* — последовательность чередования плотноупакованных плоскостей (00.1) и {111}; *в* — октаэдрические пустоты; *г* — тетраэдрические пустоты

стрирует тот факт, что кажущееся на первый взгляд существенное различие между кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной решеткой на самом деле оказывается незначительным, и эти структуры являются родственными. Как видно из рис. 6, *б* атомы в гексагональных слоях (00.1) упакованы точно так же, как и в плоскостях {111} решетки г. ц. к. (см. рис. 4, *б*). Однако, если трехмерная гексагональная решетка строится путем наложения этих плоскостей в последовательности *ABAB* ..., то кубическая гранецентрированная решетка есть результат наложения плоскостей в последовательности *ABCABC* ..., т. е. при этом используется третье возможное положение плотноупакованного слоя, обозначенное на рис. 6, *б* буквой *C*. Разница в энергиях между этими двумя структурами весьма незначительна, и поэтому последовательность чередования слоев может нару-

[1] Более детальное описание влияния c/a на размер и форму пустот в г. п. у. решетке изложено в работе [4].

шаться при пластической деформации, а также в результате нарушения порядка чередования слоев во время роста кристаллов вследствие образования так называемых *дефектов упаковки*, которые более подробно будут описаны в главе 8.

3.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП В

При конденсации инертных газов, расположенных в нулевой группе на рис. 1, в области очень низких температур образуются плотноупакованные структуры (A_1), в которых атомы связаны друг с другом, ван-дер-ваальсовыми силами. Кристаллические структуры галогенов, расположенных в подгруппе VIIB, обра-

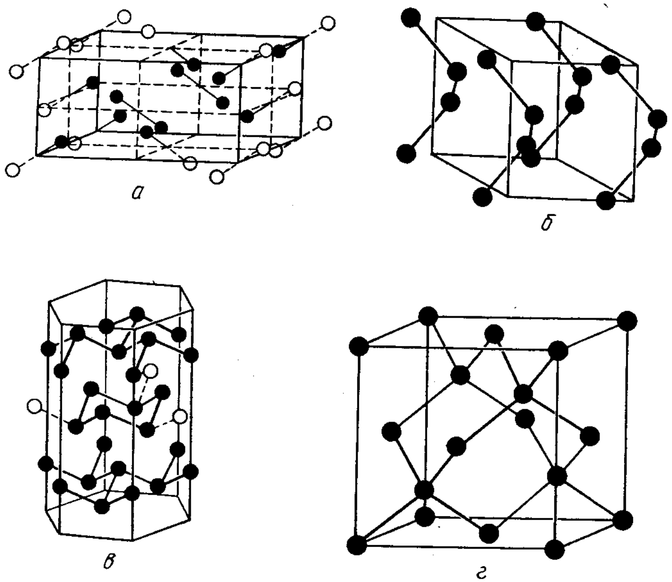


Рис. 7. Кристаллические структуры элементов подгрупп В, образованные по правилу ($8 - N$):
а — иод (VIIB); *б* — селен (VIB); *в* — сурьма (VB); *г* — алмаз (IVB)

зованы двухатомными молекулами, связанными между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Внешние электроны атомов этих элементов целиком заняты в ковалентных связях двухатомных молекул. Однако структуры элементов VIIB подгруппы оказываются более сложными по сравнению со структурой инертных газов. Это обусловлено влиянием геометрического фактора при плотной упаковке несферичных двухатомных молекул. В качестве примера на рис. 7, *а* приведена ромбическая решетка иода.

Согласно упомянутому выше правилу ($8 - N$), каждый атом элементов VIB подгруппы принимает участие в создании двух единичных ковалентных связей. В результате этого образуются

прочно связанные цепочки или кольца, в пределах которых связь имеет ковалентный характер. Эти цепочки или кольца объединяются в слои, образуя трехмерную структуру, например тригональную структуру типа A_8 селена и теллура (рис. 7, *б*). Аналогичным образом атомы элементов VB группы образуют двуслойные пакеты, в которых каждый атом связан с тремя ближайшими соседями ковалентными связями. При объединении этих пакетов получается трехмерная структура, например ромбоэдрическая структура типа A_7, характерная для мышьяка, сурьмы и висмута (рис. 7, *в*). Цепи в структуре типа A_8 и пакеты в структуре типа A_7 связаны друг с другом относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, на которые накладывается в незначительной степени металлическая связь. Такие структуры имеют сильную анизотропию физических свойств. Сложный характер расположения атомов в этих структурах затрудняет процессы пластической деформации такие как сдвиг, двойникование и т. п. (см. гл. 5 и 18) и служит причиной повышенной хрупкости таких элементов по сравнению с элементами, имеющими типично металлические структуры.

Структура алмаза A_4 характерная для элементов группы IVB — углерода, кремния, германия и серого олова, — показана на рис. 7, *г*. Эта структура более рыхлая по сравнению с кубическими структурами A_1 и A_2, характерными для типичных металлов (см. рис. 4 и 5). Каждый атом в решетке алмаза окружен только четырьмя ближайшими соседями, расположенными в углах правильного тетраэдра. Таким образом, координационное число такой решетки равно четырем. Более тяжелые элементы подгруппы IVB имеют тенденцию к образованию металлических структур. Так, белое олово имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку типа A_5, а свинец — типичный металл с г. ц. к. решеткой — типа A_1.

Металлы группы IIIB не обнаруживают какой-либо общей закономерности при образовании решетки. Алюминий имеет типичную металлическую структуру (A_1), однако галлий, располагающийся в периодической системе элементов под алюминием, имеет сложную орторомбическую структуру. Индий снова имеет структуру, более характерную для металлов, — гранецентрированную тетрагональную (типа A_6) с соотношением осей, близким к единице, и, наконец, таллий кристаллизуется в типичные металлические структуры A_2 и A_3.

3.3. ЛАНТАНИДЫ И АКТИНИДЫ

Редкоземельные элементы, расположенные в начале лантанидного ряда, кристаллизуются в одну из плотноупакованных металлических структур или имеют более сложные плотноупакованные структуры, в которых сочетаются последовательности чередования слоев, характерные для структур типа г. ц. к. и г. п. у. (см.

рис. 6, *б*). Например, в случае церия, празеодима и неодима наблюдается последовательность типа *ABACABAC* ..., а у самария — *ABABCBCAC*..., Редкоземельные элементы, расположенные в лантанидном ряду после европия, кристаллизующегося в о. ц. к. структуру типа A_2, имеют гексагональную плотноупакованную структуру типа A_3, за исключением иттербия, который имеет г. ц. к. структуру типа A_1.

В ряду актинидов торий имеет две модификации со структурами г. ц. к. и о. ц. к. а протактиний кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру. Следующие три элемента — уран, нептуний и плутоний — при высоких температурах имеют о. ц. к. структуру типа A_2, однако при комнатной температуре для них характерны сложные структуры (см. рис. 1). Тетрагональная структура β-урана похожа на структуру σ-фазы в системе железо—хром.

3.4. АЛЛОТРОПИЯ

Многие элементы при нагреве или охлаждении могут переходить из одной кристаллической модификации в другую. Это проиллюстрировано в табл. 3, где представлены аллотропические модификации, стабильные ниже точки плавления, начиная с высокотемпературной модификации. При рассмотрении табл. 3 можно отметить две закономерности; во-первых, при высоких температурах структура о. ц. к. является более устойчивой, чем структуры г. ц. к. и г. п. у., и, во-вторых, явление аллотропии наиболее характерно для тех металлов, которые имеют незначительную разницу в энергиях электронных состояний *ns*, *np*, $(n-1)\,d$ и $(n-2)\,f$, т. е. для металлов подгруппы IIA, переходных металлов и элементов, расположенных в начале лантанидного и актинидного рядов.

Несмотря на то, что при аллотропических превращениях межатомные расстояния часто изменяются довольно заметно, атомные объемы и соответственно полные энергии различных модификаций (см. рис. 3), как правило, очень близки [9]. Как будет более подробно показано в главе 6, для оценки относительной стабильности двух возможных структур при данной температуре T необходимо сравнить их *свободные энергии* F, которые можно получить из уравнения

$$F = F_0 - \int_0^T dT \cdot \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT, \qquad (6)$$

где E_0 — *внутренняя энергия* при 0 K; C_p — теплоемкость соответствующей аллотропической модификации при постоянном давлении. Поскольку скорость уменьшения F с повышением температуры определяется теплоемкостью, то аллотропическая модификация с более высокой теплоемкостью будет иметь более низкое F

Таблица 3. Аллотропические модификации металлических элементов [5]

Элемент	Z	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Структурный тип *	Область стабильности, °C
Am	95	β	Кубическая	A1	>605
		α	Гексагональная	(La)	20
As	33	ε	Орторомбическая		>448
		α	Ромбоэдрическая	A7	20
Be	4	β	Кубическая	A2	>1250
		α	Гексагональная	A3	20
Bk	97	β	Кубическая	A1	20 (?)
		α	Гексагональная	(La)	20
Ca	20	γ	Кубическая	A2	>237
		α	»	A1	20
Ce	58	δ	»	A2	>730
		γ	»	A1	20
		β	Гексагональная	(La)	<—10
		α	Кубическая	A1	<—178
Cm	96	β	»	A2	20 (?)
		α	Гексагональная	(La)	20
Co	27	β	Кубическая	A1	>388
		α	Гексагональная	A3	20
Dy	66	β	Кубическая	A1	>970
		α	Гексагональная	A3	20
Er	68	β	Кубическая	A2	20
		α	Гексагональная	A3	20
Fe	26	δ	Кубическая	A2	>1390
		γ	»	A1	>910
		α	»	A2	20
Gd	64	β	»	A2	>1262
		α	Гексагональная	A3	20
Hf	72	β	Кубическая	A2	>1995
		α	Гексагональная	A3	20
Ho	67	β	Кубическая	A2	20
		α	Гексагональная	A3	20
La	57	γ	Кубическая	A2	>863
		β	»	A1	>340
		α	Гексагональная	(A = 4)	20
Li	3	α	Кубическая	A2	20
		β	Гексагональная	A3	<—201
Lu	71	β	Кубическая	A2	ВТ **
		α	Гексагональная	A3	20
Mn	25	δ	Кубическая	A2	>1135
		γ	»	A1	>1095
		β	»	(A = 20)	>727
		α	»	(A = 58)	20
Na	11	α	»	A2	20
		β	Гексагональная	A3	<—237
Nd	60	β	Кубическая	A2	>862
		α	Гексагональная	(La)	20
Np	93	γ	Кубическая	A2	>577
		β	Тетрагональная	(A = 4)	>280
		α	Орторомбическая	(A = 8)	20

Продолжение табл. 3

Элемент	Z	Аллотропическая модификация	Кристаллическая структура	Структурный тип *	Область стабильности, °C
Pa	91	β	Кубическая	A2	>1170
		α	Тетрагональная	(A = 2)	20
Po	84	β	Ромбоэдрическая	(A = 1)	>54
		α	Кубическая	(A = 1)	20
Pr	59	β	»	A2	>821
		α	Гексагональная	(La)	20
Pu	94	ε	Кубическая	A2	>476
		δ	Тетрагональная	(A = 2)	>450
		γ	Кубическая	A1	>319
		α	Орторомбическая	(A = 8)	>235
		β	Моноклинная	(A = 34)	>122
		α	Моноклинная	(A = 16)	20
Sc	21	β	Кубическая	A1	>1334
		α	Гексагональная	A1	20
Sm	62	β	Кубическая	A2	>917
		α	Гексагональная	(A = 9)	20
Sn	50	β	Тетрагональная	A5	20
		α	Кубическая	A4	<18
Sr	38	γ	»	A2	>605
		β	Гексагональная	A3	>213
		α	Кубическая	A1	20
Tb	65	β	»	A2	>1316
		α	Гексагональная	A3	20
		γ	Орторомбическая	(A = 4)	<—53
Th	90	β	Кубическая	A2	>1400
		α	»	A1	20
Ti	22	β	»	A2	>900
		α	Гексагональная	A3	20
Tl	81	β	Кубическая	A2	>230
		α	Гексагональная	A3	20
Tm	69	β	Кубическая	A2	20
		α	Гексагональная	A3	20
U	92	γ	Кубическая	A2	>772
		β	Тетрагональная	(A = 32)	>662
		α	Орторомбическая	(A = 4)	20
Yb	70	β	Кубическая	A2	>732
		α	»	A1	20
		γ	Гексагональная	A3	<—3
Zr	40	β	Кубическая	A2	>865
		α	Гексагональная	A3	20

* Структурные типы, обозначенные A1, A2 и т. д., подробно описаны Пирсоном в работе [11]. В других случаях величина A, заключенная в круглые скобки, обозначает число атомов в элементарной ячейке.

** ВТ — высокая температура.

и, наоборот, модификация с меньшей теплоемкостью будет иметь более низкое значение F в области низких температур. При некоторой температуре свободные энергии будут равны и металл будет претерпевать аллотропическое превращение.

Основной вклад в теплоемкость кристалла вносят колебания решетки. Поэтому, как правило, высокие значения теплоемкости C_p могут быть связаны с низкой частотой колебаний атомов в решетке, а следовательно, и с низкими значениями упругих постоянных и характеристической температуры Дебая. Используя корреляцию между колебаниями решетки и теплоемкостью, Зинер [14] убедительно показал, что повышенная устойчивость объемноцентрированной кубической решетки при высоких температурах связана с исключительно низким сопротивлением этой структуры сдвигу в направлении $[\bar{1}10]$ по плоскости (110). Это приводит к усилению колебаний решетки с низкой частотой и, следовательно, к высокому значению C_p. В случае переходных металлов, например, железа, становится заметным электронный вклад в теплоемкость, и поэтому его следует принимать во внимание наряду с составляющей, обусловленной колебаниями решетки. Исходя из этого, Зейтц [12] предположил, что переход α-железа со структурой о. ц. к. в γ-железо со структурой г. ц. к. при 930 °C происходит потому, что характеристическая температура Дебая γ-модификации ниже, чем α-модификации. Однако поскольку в районе 1300 °C электронная теплоемкость α-железа становится больше электронной теплоемкости γ-железа, то по достижении 1400 °C происходит обратный переход к о. ц. к. структуре.

Вклад электронной теплоемкости необходимо также учитывать при рассмотрении элементов, расположенных в начале лантанидного и актинидного рядов, у которых энергии уровней ns, $(n-1)\,d$ и $(n-2)\,f$ почти одинаковы. Однако из-за сложности электронной структуры этих элементов количественные расчеты энергии пока провести не удалось. В работе [2] высказано предположение, что тенденция к образованию структур с различной последовательностью чередования плотноупакованных плоскостей, наблюдаемая у редкоземельных элементов, может быть связана с проявлением поляризационных сил, возникающих за счет взаимодействия между незаполненными уровнями $4f$. Если с понижением температуры влияние этих сил уменьшается или изменяется, то редкоземельные элементы могут образовывать более характерные для металлов структуры.

В противоположность редкоземельным элементам, актиниды при высоких температурах имеют типичные металлические структуры, но низкотемпературные модификации указывают на то, что при этом характер связи между атомами не является чисто металлическим. Такой переход от металлического типа связи к более ковалентному при понижении температуры наблюдается также у марганца и олова. Плутоний может служить ярким примером аллотропических превращений, так как он имеет шесть различных

модификаций. Однако, несмотря на отмеченную выше тенденцию, проявляющуюся в усилении металлических свойств при повышении температуры в δ- и δ'-модификации плутония, имеющих г. ц. к. структуру, наблюдается отрицательный коэффициент термического расширения и высокое удельное сопротивление. Кроме того, между неметаллическими и металлическими модификациями плутония наблюдается заметное различие, выраженное в изменении атомного объема и, соответственно, плотности.

4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СВЯЗАННЫЕ С СИЛАМИ СЦЕПЛЕНИЯ

4.1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ

Межатомные (или межмолекулярные) силы сцепления, связывающие между собой частицы в кристалле, очень трудно измерить экспериментально, поскольку (как будет показано в гл. 6) пределы упругости и прочности, полученные из механических испытаний, в первую очередь определяются наличием дефектов в структуре. Тем не менее общую характеристику сил сцепления кристаллических модификаций элементов можно получить в результате анализа данных по таким свойствам, как температура плавления, теплота сублимации, сжимаемость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и периоды решетки.

Сильные силы сцепления в кристаллах легко обнаруживаются по высокой температуре плавления и высокой теплоте сублимации. Поскольку периодическая зависимость этих двух величин от атомного номера элемента имеет аналогичный характер, можно ограничиться только рассмотрением температур плавления. Из рис. 8 следует, что на графике изменения температуры плавления имеется две серии максимумов, одна из которых соответствует середине рядов переходных металлов, а другая приходится на элементы подгруппы IVB. При использовании указанных величин в качестве характеристики сил сцепления в кристаллах элементов очень важно иметь в виду, что температура плавления определяется как температура, при которой твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, а теплота сублимации равняется работе, затраченной для перевода 1 г-атом твердого вещества в пар, состоящий из нейтральных атомов. Следовательно, в обоих случаях эти физические константы элементов характеризуют не только твердое состояние, но также жидкое и газообразное состояния. Следует отметить, что любые выводы, сделанные на основе анализа этих свойств, необходимо сопоставлять с результатами измерений таких свойств, как сжимаемость или ТКЛР, которые непосредственно связаны с силами межатомного взаимодействия в твердом состоянии.

Сжимаемость твердого тела χ представляет собой относительное уменьшение объема при увеличении гидростатического давле-

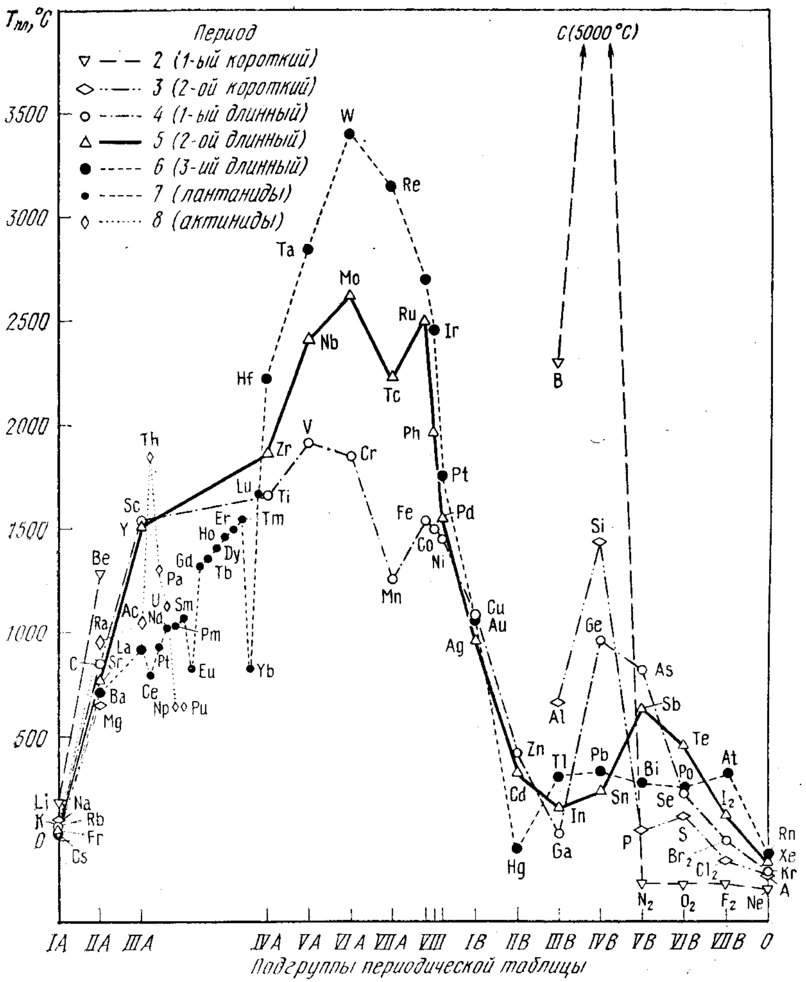


Рис. 8. Зависимость точки плавления элементов от номера подгруппы в периодической таблице

ния на единицу, т. е. является мерой легкости, с которой атомы могут более тесно сближаться. В соответствии с этим сжимаемость обратнопропорциональна величине сил сцепления в кристалле. Сильные силы сцепления атомов переходных металлов и элементов подгруппы IVB соответствуют низким значениям сжимаемости χ (рис. 9). Для твердого тела ТКЛР представляет собой относительное изменение длины (или объема) при изменении температуры на один градус и, следовательно, является мерой легкости, с которой происходит увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов при повышении температуры. Низкий коэффициент терми-

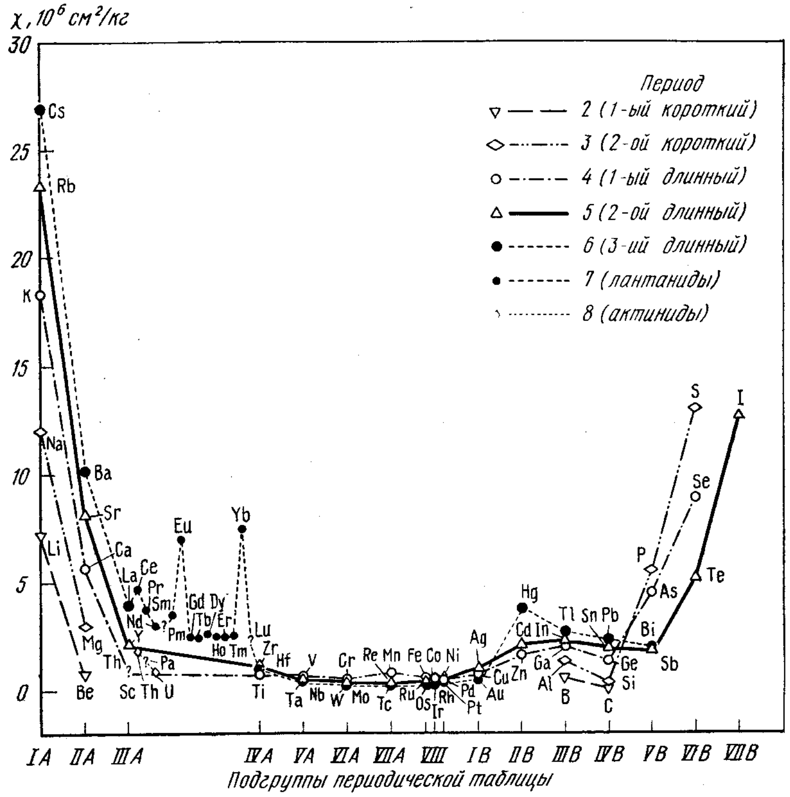


Рис. 9. Зависимость сжимаемости χ элементов от номера подгруппы в периодической таблице

ческого расширения указывает на сильные силы сцепления между атомами. Характер зависимости ТКЛР от атомного номера очень близок к зависимости сжимаемости от атомного номера, которая приведена на рис. 9.

Электронное облако, окружающее ядро атома, не является жесткой сферой и может менять как размеры, так и форму в соответствии с природой сил межатомного взаимодействия, в котором принимают участие внешние электроны атомов при образовании кристаллов. В отсутствие каких-либо других воздействий величину межатомного расстояния S_0 можно принять за меру прочности межатомной связи. Однако прямое сравнение величины кратчайших межатомных расстояний у элементов с различной кристаллической структурой осложняется тем, что при уменьшении координационного числа кристаллической структуры происходит уменьшение S_0. В этом можно легко убедиться путем сравнения межатомных расстояний в кристаллических решетках различных модификаций элементов. Например, при переходе α-же-

леза в γ-железо при 916 °C образуется г. ц. к. модификация γ-железа, которая имеет $S_0 = 2{,}578$ Å (координационное число равно 12), тогда как о. ц. к. α-железо с координационным числом 8 имеет $S_0 = 2{,}515$ Å. Несмотря на все это, межатомные расстояния в кристаллической решетке металлов играют важную роль в физическом материаловедении, в частности, параметр S_0 является основой при оценке размерного фактора в эмпирическом правиле Юм-Розери для случая образования первичных твердых растворов (см. гл. 8). Значения S_0 для элементов периодической системы приведены в табл. 4.

Влияние координационного числа на величину межатомного расстояния было исследовано в 1928 г. Гольдшмидтом, который установил, что уменьшение координационного числа от 12 до 8, 6 или 4 приводит к уменьшению межатомных расстояний соответственно на 3, 4 и 12 %. Он предложил привести для сравнения межатомные расстояния в кристалле у всех элементов к координационному числу 12 и половину этой величины принять за атомный радиус [1]. Хотя схема Гольдшмидта хорошо подходит к металлам со сравнительно простой структурой, она становится непригодной при переходе к элементам подгрупп В, поскольку многие из них имеют очень сложные структуры.

Радиусы единичной металлической связи по Полингу, вычисленные при помощи уравнения (5), также связаны с координационным числом кристаллической структуры. Однако, как упоминалось выше, различные допущения, сделанные при выводе этого уравнения, не имеют пока оснований. Имеется другой метод оценки атомного радиуса, исключающий влияние координационного числа на получаемый размер атома. Этот метод заключается в определении объема Ω, приходящегося на атом или, если требуется определить линейный размер, то можно вычислить атомный радиус r_0, исходя из выражения $\Omega = {}^4/_3\pi r_0^3$. Например, несмотря на то, что межатомные расстояния в γ- и α-железе при 916 °C существенно различны, значения r_0, равные соответственно 1,425 и 1,430 Å, очень близки.

Представление об атомном объеме Ω имеет дополнительное преимущество, поскольку этот объем без особой сложности можно определить для любой структуры путем деления объема элементарной ячейки на число составляющих ее атомов. Он служит также основным параметром при описании металлической связи в приближении свободных электронов — см. уравнение (3), а также работу [9], и в последнее время на его основе проводятся расчеты серий размерных факторов для твердых растворов замещения и внедрения [3, 4]. Значения Ω и r_0 для элементов периодической системы приведены в табл. 4, а на рис. 10 представлена зависимость r_0 от номера подгруппы периодической системы. Совершенно

---

[1] Значения атомных и ионных радиусов по Гольдшмидту и радиусов единичной металлической связи по Полингу для всех элементов см. в работе [13].

Таблица 4. Атомные объемы (Ω), кратчайшие межатомные расстояния (S_d) и атомные радиусы (r_0) кристаллических модификаций элементов [5, 6]

Элемент	Z	Структурный тип	Ω, Å	S_0, Å	r_0, Å
Ac	89	*A*1	37,451	3,755	2,076
Ag	47	*A*1	17,056	2,889	1,597
Al	13	*A*1	16,603	2,864	1,582
Am	95	*H*	29,27	3,451	1,911
Ar [1]	18	*A*1	34,473	3,756	2,076
As [2]	33	*A*7	21,518	2,517	1,726
At	85	?	—	—	—
Au	79	*A*1	16,959	2,884	1,594
B [2]	5	*T*	7,786	1,624	1,230
Ba	56	*A*2	63,367	4,350	2,473
Be	4	*A*3	8,108	2,225	1,246
Bi	83	*A*7	35,384	3,071	2,037
Bk	97	*H*	27,965	3,398	1,883
Br [1,3]	35	*O*	32,77	2,27	1,99
C [2]	6	*H*	8,300	1,421	1,281
Ca	20	*A*1	43,631	3,952	2,184
Cd	48	*A*3	21,581	2,979	1,727
Ce	58	*A*1	34,367	3,650	2,017
Cf	98	?	—	—	—
Cl [1,3]	17	*O*	28,86	1,98	1,90
Cm	96	*H*	29,984	3,479	1,927
Co	27	*A*3	11,076	2,497	1,383
Cr	24	*A*2	12,003	2,488	1,420
Cs	55	*A*2	115,794	5,318	3,024
Cu	29	*A*1	11,809	2,238	1,413
Dy	66	*A*3	31,558	2,504	1,960
Er	68	*A*3	30,636	3,467	1,941
Es	99	?	—	—	—
Eu	63	*A*2	48,121	3,969	2,256
F [1,3]	9	*M*	16,05	1,49	1,97
Fe	26	*A*2	11,777	2,483	1,411
Fm	100	?	—	—	—
Fr	87	?	—	—	—
Ga	31	*O*	19,580	2,484	1,672
Gd	64	*A*3	33,050	3,575	1,991
Ge	32	*A*4	22,634	2,450	1,755
H [1,3]	1	*A*3	37,882	3,768	2,083
He [1]	2	*A*3	32,367	3,577	1,977
Hf	72	*A*3	22,321	3,127	1,747
Hg [1]	80	*R*	23,354	2,993	1,773
Ho	67	*A*3	31,139	3,487	1,952
I [3]	53	*O*	42,696	2,69	2,168
In	49	*A*6	26,158	3,252	1,842
Ir	77	*A*1	14,146	2,175	1,500
K	19	*A*2	75,327	4,608	2,620
Kr [1]	36	*A*1	44,992	3,992	2,206
La	57	*H*	37,532	3,456	2,077
Li	3	*A*2	21,609	3,039	1,728
Lr	103	?	—	—	—

Элемент	Z	Структурный тип	Ω, Å	S_0, Å	r_0, Å
Lu	71	*A*3	29,524	3,434	1,917
Md	101	?	—	—	—
Mg	12	*A*3	23,239	3,197	1,770
Mn	25	*C*	12,245	2,258	1,430
Mo	42	*A*2	15,583	2,745	1,550
N[1,3]	7	*C*	22,653	1,098	1,755
Na	11	*A*2	39,493	3,716	2,113
Nb	41	*A*2	17,980	2,859	1,625
Nd	60	*H*	34,179	3,322	2,013
Ne	10	*A*1	22,212	3,155	1,744
Ni	28	*A*1	10,942	2,492	1,377
No	102	?	—	—	—
Np	93	*O*	19,224	2,560	1,662
O[1,3]	8	*M*	17,360	1,15	1,606
Os	76	*A*3	13,988	2,735	1,495
P[3]	15	*O*	18,933	2,224	1,655
Pa	91	*T*	25,212	3,214	1,819
Pb	82	*A*1	30,326	3,500	1,935
Pd	46	*A*1	14,717	2,751	1,520
Pm	61	*H*	33,60	3,30	2,00
Po	84	*C*	38,137	3,366	2,088
Pr	59	*H*	34,545	3,338	2,020
Pt	78	*A*1	15,097	2,774	1,533
Pu	94	*M*	19,998	2,57	1,684
Ra	88	*A*2	68,216	4,459	2,535
Rb	37	*A*2	92,743	4,939	2,808
Re	75	*A*3	14,7133	2,740	1,521
Rh	45	*A*1	13,753	2,689	1,486
Rn	86	?	—	—	—
Ru	44	*A*3	13,586	2,650	1,480
S[2]	16	*O*	25,754	2,037	1,832
Sb	51	*A*7	30,201	2,908	1,932
Sc	21	*A*3	24,974	3,254	1,813
Se	34	*A*8	27,274	2,374	1,867
Si	14	*A*4	20,020	2,352	1,684
Sm	62	*H*	33,202	3,587	1,994
Sn	50	*A*5	27,049	3,022	1,8622
Sr	38	*A*1	56,229	4,302	2,378
Ta	73	*A*2	18,019	2,861	1,626
Tb	65	*A*3	32,066	3,528	1,971
Tc	43	*A*3	14,264	2,707	1,505
Tl	52	*A*8	33,969	2,834	2,009
Th	90	*A*1	32,876	3,596	1,987
Ti	22	*A*3	17,653	2,986	1,615
Tl	81	*A*3	28,586	3,084	1,897
Tm	69	*A*3	30,006	3,4472	1,927
U	92	*O*	20,747	2,747	1,705
V	23	*A*2	13,824	2,619	1,489
W	74	*A*2	15,844	2,741	1,558
Xe[1]	54	*A*1	54,463	4,336	2,396
Y	39	*A*3	33,033	3,557	1,991

Элемент	Z	Структурный тип	Ω, Å	S_0, Å	r_0, Å
Yb	70	*A*1	41,250	3,878	2,143
Zn	30	*A*3	15,214	2,664	1,537
Zr	40	*A*3	23,279	3,179	1,771

[1] Измерения проведены при температурах ниже 0 °C. Остальные измерения выполнены при 25 °C.

[2] Кристаллические структуры представляют собой молекулы R_n, подверженные аллотропическим превращениям. Значения Ω и r_0 нельзя сравнивать с соответствующими значениями для металлических элементов

[3] Двухатомные газы в виде молекул R_2 Значения Ω и r_0 нельзя сравнивать с соответствующими значениями для металлических элементов.

очевидно, что периодическое изменение атомных радиусов, представленное на этом графике, следует закономерности, очень близкой установленной для сжимаемости (см. рис. 9). Значения этих величин, а также значения температур плавления, представленные на рис. 8, рассматриваются ниже для различных частей периодической системы Менделеева.

4.2. ДВА КОРОТКИХ ПЕРИОДА

Физические свойства, представленные на рис. 8—10, свидетельствуют о том, что силы сцепления между атомами в кристаллах элементов двух коротких периодов возрастают от низких значений у элементов IA подгруппы до максимальных значений у элементов IVB подгруппы, а затем резко уменьшаются при переходе к элементам других подгрупп B и достигают очень низких значений у инертных газов. Увеличение прочности связей при переходе от подгруппы IA к подгруппе IVB связано с ростом вклада *p*-уровней в гибридные *sp*-орбитали и с изменением природы межатомной связи от чисто металлической у элементов подгруппы IA до чисто ковалентной у элементов подгруппы IVB. Очень высокая температура плавления, низкое значение сжимаемости и малый атомный радиус у алмаза свидетельствуют о значительно большей прочности ковалентной связи по сравнению с металлической, осуществляемой посредством свободных электронов.

Общее уменьшение прочности связи в кристаллах при переходе от подгруппы IVB к нулевой подтверждается увеличением сжимаемости и атомных радиусов у фосфора (VB) и серы (VIB), а также чрезвычайно низкими значениями температур плавления у твердых двухатомных и инертных газов. Это не означает, что у элементов подгрупп VB —VIIB ковалентные связи становятся слабее, а связано с тем, что число образующихся пространственно

направленных ковалентных связей, равное (8 — N), оказывается недостаточным для образования трехмерной кристаллической структуры. Сцепление этих кристаллов, таким образом, определяется значительно более слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, которые связывают между собой слои, цепочки, двухатомные

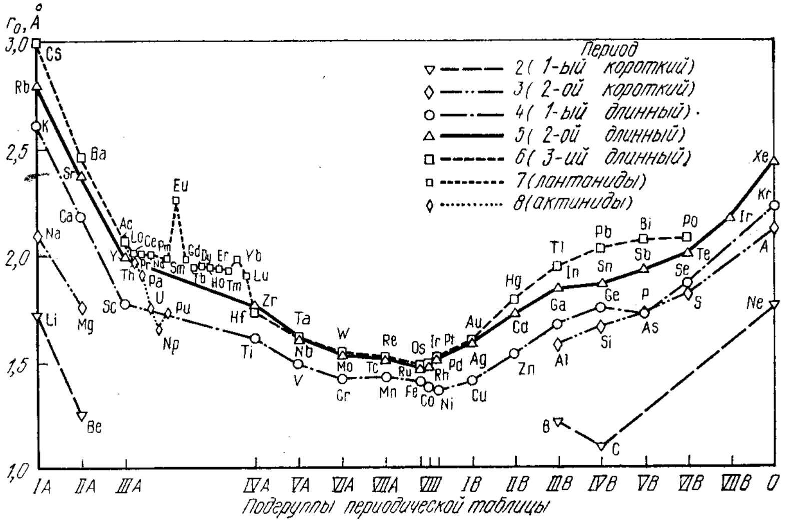


Рис. 10. Зависимость атомного радиуса r_0 элементов от номера подгруппы в периодической таблице

молекулы или отдельные атомы в структуре элементов VB, VIB, VIIB и нулевой подгрупп соответственно. В пределах коротких периодов число электронов на атом, принимающих участие в образовании связей, т. е. валентность элемента, соответствует номеру группы N, в которой располагается элемент.

4.3. ГРУППЫ IA и IIA

Очень большие величины сжимаемости и атомных радиусов (r_0) металлов, входящих в группу IA, и несколько меньшие значения этих величин у металлов группы IIA обусловлены тем, что радиусы свободных атомов этих элементов оказываются намного больше радиуса соответствующих ионных остовов. Как уже отмечалось выше, металлы группы IA наиболее полно описываются моделью свободных электронов, согласно которой металлический кристалл можно представить в виде большого количества небольших, сравнительно далеко отстоящих друг от друга ионов, окруженных слабо связанными с ними электронами, образующими электронный газ. Поэтому эти металлы можно назвать металлами с рыхлой электронной структурой («open» metals). У металлов групп IA

и IIA наблюдается общая тенденция к увеличению сжимаемости и атомных радиусов по мере увеличения атомного номера, т. е. при переходе от лития к цезию и от бериллия к барию. Это вызвано тем, что связь внешних ns-электронов с ядрами становится более слабой за счет экранирования ядер при возрастании числа заполненных внутренних оболочек ионного остова.

4.4. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛЫ ПОДГРУПП IB и IIB

Высокие температуры плавления и низкие значения сжимаемости, наблюдаемые в переходных металлах, указывают на то, что прочность связи в кристаллах этих металлов выше, чем у металлов групп IA и IB. На основании этого была выдвинута концепция резонансной металлической связи. Предполагается, что при образовании этой связи электроны связи с d-орбиталей принимают участие в образовании гибридных (sd)- и (spd)-орбиталей. Интересно отметить, что, несмотря на понижение температур плавления в переходных металлах, начиная с групп, расположенных за группами VA или VIA (в зависимости от периода), их сжимаемости практически не меняются, начиная от групп VA и кончая группой VIII. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что о прочности связи нельзя судить на основании какого-либо одного физического свойства.

При переходе от группы VIII к группе IB наблюдается незначительное уменьшение величины сил сцепления между атомами, которое, по-видимому, связано с уменьшением вклада d-орбиталей. Это понижение наиболее ярко выражено у серебра, которое имеет более высокую сжимаемость по сравнению с медью и золотом. Значительное ослабление сил межатомной связи происходит при переходе от элементов подгруппы IA к элементам подгруппы IIB. Полинг [10] пытался связать наблюдаемые изменения прочности связи с числом электронов на атом v, способных принять участие в образовании резонансных металлических связей. Соответствующие значения v приведены в табл. 5. У элементов подгрупп IA—VIA значения v соответствуют номеру группы, в которой расположен элемент, а затем значения v остаются равными шести у всех последующих элементов до конца VIII группы. У элементов подгрупп В число электронов, принимающих участие в образовании резонансных связей, дробное и при переходе к каждой последующей подгруппе уменьшается на единицу.

Значения v можно рассматривать в качестве валентности металлов при указанных выше условиях образования связей. Однако важно отметить, что для металлов, расположенных в конце переходных групп и для металлов подгрупп В ее не следует путать с ионной валентностью или валентностью свободных электронов при образовании металлических связей, которые характеризуются числом электронов, отдаваемых атомом в результате ионизации. Как уже отмечалось, значения v, приведенные в табл. 5, не вполне

Таблица 5. Валентности, связанные с резонансной металлической связью [10]

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB
Li	Be										B				
I	2										3				
Na	Mg										Al	Si	P	S	
1	2										3	2,56	(3)	(2)	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,56	4,56	3,56	2,56	1,56	(2)
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,56	4,56	3,56	2,56	(2)	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TC	Pb	Bi	
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,56	4,56	3,56	2,56	1,5	
		Ge	Pr	Nd	Pn	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		3,2	3	3	3	3	2	3	3,5	3	3	3	3	2	3
			Th		U										
			4		6										

надежны. Однако принципиальная возможность участия *d*-орбиталей в процессе образования связей не вызывает сомнений.

Низкие значения сжимаемости и малые атомные радиусы переходных металлов и металлов подгрупп В являются следствием того, что размеры ионов у этих веществ близки к размерам несвязанных атомов. Ионы указанных элементов можно представить в виде жестких шаров, соприкасающихся вдоль направлений плотнейшей упаковки в кристаллической структуре. В противоположность щелочным металлам подгруппы IA элементы, расположенные в подгруппах VA—IB, часто называют «плотными» металлами («closed» metals), или металлами с плотной электронной структурой.

Из сравнения атомных радиусов элементов первого и второго периодов выявляется общая тенденция к их увеличению при переходе к каждому последующему периоду. Это наглядно иллюстрируется на рис. 10. Хотя атомные радиусы элементов подгрупп IA—IIIA и IIB—0 третьего длинного периода больше атомных радиусов соответствующих элементов второго длинного периода, атомные радиусы металлов, расположенных в подгруппах IVA—IB этих двух периодов, очень близки между собой. Это так называемое *лантанидное сжатие* связано с увеличением заряда ядер в ряду редкоземельных элементов. Этот заряд не полностью экранируется внутренней 4*f*-оболочкой, в результате чего электроны 5*d*-подоболочки оказываются связанными с ядрами сильнее, чем электроны 3*d*- и 4*d*-подоболочек у элементов двух первых длинных периодов.

4.5. МЕТАЛЛЫ ПОДГРУПП В

Элементы подгрупп В второго и третьего длинных периодов имеют более ярко выраженные металлические свойства по сравнению с элементами В подгрупп первого длинного и двух коротких

периодов. Снижение температур плавления и рост сжимаемости с увеличением атомного номера в пределах IVB подгруппы является следствием ослабления ковалентных связей в последовательности алмаз — кремний — германий — серое олово. Ослабление ковалентной связи сопровождается усилением металлической, которая становится преобладающей у белого олова и свинца. У элементов, занимающих промежуточное положение, например у германия, связь носит смешанный ковалентно-металлический характер. Это приводит к тому, что такие элементы являются полупроводниками (см. гл. 6).

Однако в подгруппах VB—VIIB постепенный переход от ковалентного характера связи к металлическому, происходящий по мере увеличения атомного номера, приводит к увеличению прочности связи, т. е. наблюдается картина, прямо противоположная описанной для элементов IVB подгруппы. Это различие наиболее наглядно иллюстрируется на рис. 9, где показано изменение сжимаемости у элементов различных периодов при переходе от подгруппы IVB к VB. Отмеченное увеличение сил сцепления у элементов VB—VIIB при увеличении атомного номера элементов обусловлено тем, что несмотря на ослабление ковалентных связей между атомами внутри слоев, цепочек или двухатомных молекул (см. рис. 7), происходит увеличение металлической составляющей связи, усиливающей относительно слабые ван-дер-ваальсовы связи, которые связывают слои, цепочки и т. д. при образовании трехмерной структуры. Прочность связи в кристаллической структуре определяется наиболее слабыми связями. Поэтому, в отличие от элементов IVB подгруппы, у элементов этих подгрупп прочность связи повышается при переходе от ковалентного характера связи к металлическому.

Атомные радиусы и сжимаемости элементов подгрупп В значительно возрастают при переходе от подгруппы IB к VIIB, причем атомные радиусы инертных газов очень близки по величине к атомным радиусам щелочных металлов в соответствующих периодах. Эти изменения связаны с тем, что после подгруппы IB роль *d*-орбиталей в образовании связей быстро уменьшается, в результате чего электронная структура элементов подгрупп В становится все более рыхлой при переходе от подгруппы IB к VIIB.

4.6. ЛАНТАНИДЫ И АКТИНИДЫ

При переходе от лантана к церию наблюдается некоторое падение сил сцепления, однако в дальнейшем, за исключением двух очень заметных отклонений у европия и иттербия, прочность связи в ряду лантанидов постепенно, но неуклонно возрастает (см. рис. 7—10). В результате оказывается, что температура плавления лютеция лишь немного ниже, чем у элемента следующей подгруппы IVA—гафния. Поскольку большинство редко-

земельных элементов имеет два электрона в 6s- и один электрон в 5d-состоянии, то все они обычно имеют валентность, равную трем, и поэтому очень похожи на металлы подгруппы IIIA. У металлов из начала ряда редкоземельных элементов при образовании связей возможно участие внутренних 4f-электронов (за счет гибридизации с 6s- и 5d-состояниями), однако у остальных элементов этого ряда участие 4f-электронов менее вероятно, поскольку они значительно прочнее связаны с ядрами.

Низкие температуры плавления и высокие значения сжимаемости европия и иттербия объясняются тем, что внешние электроны, занимающие в свободных атомах лантанидов обычно 5d-состояния, в данном случае переходят на уровни 4f, образуя более стабильную конфигурацию, при которой 4f-подоболочка оказывается заполненной соответственно наполовину или целиком. Это приводит к тому, что европий и иттербий имеют лишь по два внешних электрона, которые расположены на 5s-уровнях, в результате чего эти элементы являются двухвалентными. Поэтому европий и иттербий имеют температуры плавления и сжимаемости более характерные для щелочноземельных металлов группы IIA, чем для остальных редкоземельных элементов.

Высокая температура плавления и низкая сжимаемость тория связана с тем, что, помимо двух электронов, занимающих уровни 7s, у него имеется еще два внешних электрона на уровнях 6d. Это придает торию свойства переходного металла группы IVA. У следующих элементов — протактиния, урана и нептуния — температуры плавления резко понижаются. Это указывает на уменьшение сил связи в решетке этих элементов, однако из рис. 9 следует, что сжимаемости также снижаются. Подобное противоречивое поведение характерно для последних переходных элементов каждой группы. По-видимому, предпочтение следует отдать данным по сжимаемости, которая зависит только от свойств вещества в твердом состоянии. Поскольку различия в энергиях 5f-, 6d- и 7s-орбиталей весьма незначительны, то у элементов из начала актинидного ряда важную роль в процессе образования связей должны играть, по всей вероятности, 5f-орбитали, которые могут гибридизироваться с 6d- и 7s-орбиталями. Следует, однако, отметить, что более детальное понимание закономерностей эволюции свойств в элементах актинидного ряда в настоящее время затруднено из-за отсутствия необходимых данных.

Глава 8. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Т. Б. Массальский (*T. B. Massalski* — Department of Metallurgical Engineering and Materials Sciences. Carnegie — Mellon University, Pittsburgh, PA, USA)

1. РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Твердый раствор образуется в том случае, если в системе, состоящей из различных атомов, может существовать общая для них кристаллическая решетка. В настоящее время ясно, что для всех металлов и соединений характерна некоторая растворимость в твердом состоянии, однако наиболее важно знать степень растворимости в твердом состоянии в каждом конкретном случае. Например, в γ-Fe может растворяться лишь 0,2 % (по массе) P, а в меди возможно растворение 39 % (по массе) Zn без изменения структуры. В сплавах меди с никелем кубическая гранецентрированная решетка сохраняется во всем концентрационном интервале (рис. 1, *а*), и эта система представляет собой пример *неограниченной растворимости в твердом состоянии*. В сплавах Cu — Au неограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается лишь при высоких температурах (рис. 1, *б* и разд. 10). Среди большого количества известных фазовых диаграмм случаи неограниченной или ограниченной, но довольно большой (в несколько атомных процентов) растворимости в твердом состоянии встречаются довольно редко. Неограниченная растворимость в твердом состоянии возможна лишь при наличии одинаковой кристаллической структуры у компонентов, однако это условие является необходимым, но не достаточным (например, для системы Cu — Ag). В твердых растворах на основе компонентов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру с различными величинами отношения осей c/a, отношение осей обычно меняется от одного элемента к другому. Например, в системе Ti — Zr отношение c/a меняется от 1,5873 для Ti до 1,5931 для Zr, а в системе Mg — Cd от 1,6235 для Mg до 1,8856 для Cd. Фазовые диаграммы этих систем представлены на рис. 1, *в* и *г*. В системе Ti — Zr чистые компоненты существуют в двух аллотропических модификациях (кубической при высоких температурах и гексагональной при низких). В их сплавах образуются непрерывные твердые растворы между этими двумя модификациями. В системе Mg — Cd непрерывный ряд твердых растворов существует лишь при высоких температурах, а при более низких — образуются сверхструктуры и непрерывной растворимости не наблюдается (см. разд. 10).

С точки зрения растворимости в твердом состоянии химические соединения можно рассматривать как чистые компоненты, и если

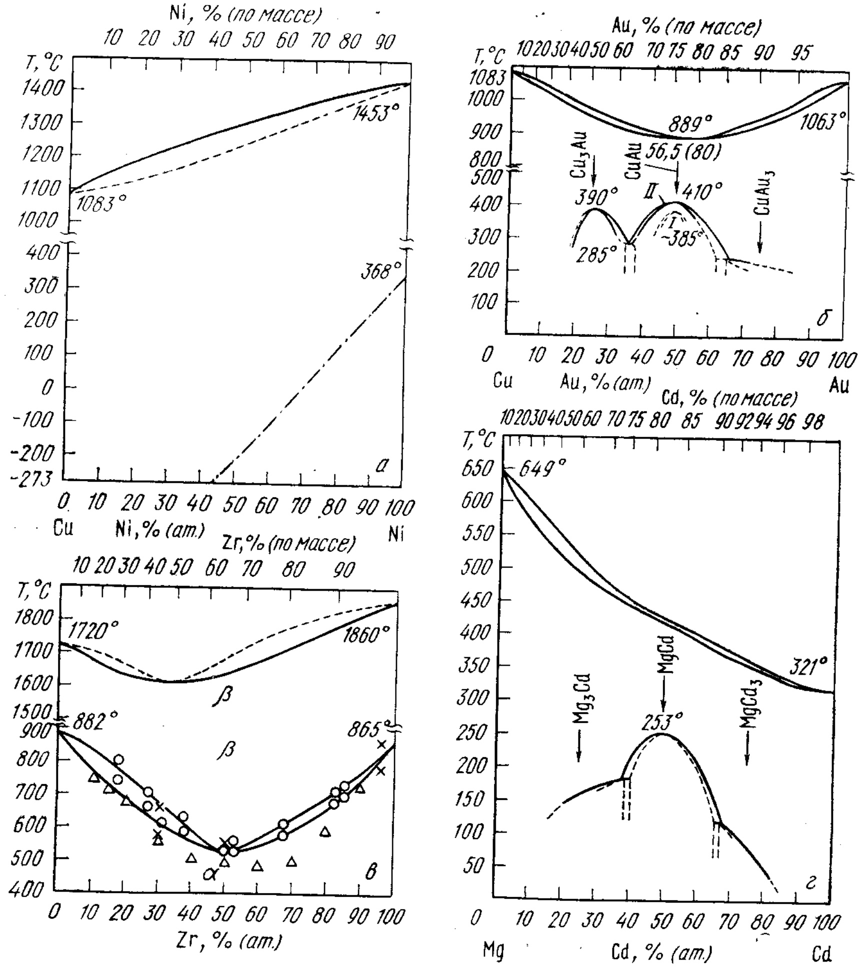


Рис. 1. Неограниченная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии [51]:
а — системы Cu—Ni с сохранением г. ц. к. структуры; *б* — системы Cu—Au с г. ц. к. структурой при высоких температурах и сверхструктурами при низких температурах; *в* — системы Ti—Zr с кубической структурой при высоких температурах и гексагональной структурой при низких температурах; *г* — системы Mg—Cd с неограниченной растворимостью при высоких температурах и сверхструктурами при низких температурах

согласно фазовой диаграмме они обладают широкой областью растворимости в твердом состоянии, можно говорить об образовании однофазных сплавов. Поскольку соединения обычно образуются при определенном соотношении между атомами компонентов, наличие растворимости в твердом состоянии свидетельствует об отклонении их стехиометрии. Если соединение является чисто

ионным, величина этого отклонения очень мала, обычно порядка долей атомного процента, и на практике ею, как правило, пренебрегают. В таких случаях на фазовой диаграмме соединение обозначается вертикальной линией. Однако в типичных металлических системах наблюдается большое количество фаз, которые не имеют явно выраженной стехиометрии. Для таких фаз часто характерно наличие широкой области растворимости в твердом состоянии, они похожи на твердые растворы, получаемые при сплавлении чистых компонентов. Для металлургов наличие широкой области растворимости в твердом состоянии как между чистыми металлами, так и в соединениях имеют большое практическое значение, поскольку такие сплавы часто имеют сравнительно простые металлические структуры, которые обладают желаемыми механическими и физическими свойствами.

В этой главе мы рассмотрим некоторые факторы, определяющие пределы растворимости в твердом состоянии, а затем обсудим некоторые свойства ограниченных твердых растворов, в частности, такие как параметр решетки, дефекты, отклонения от беспорядочного расположения атомов в решетке, размерный эффект и др.

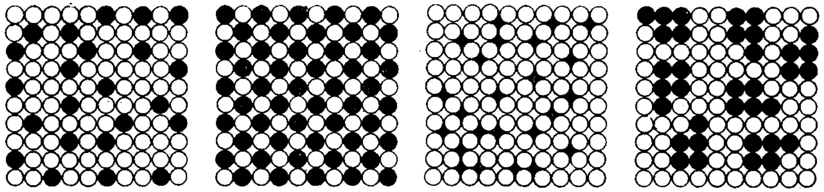
2. ТЕРМИНОЛОГИЯ (ТИПЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ)

Твердые растворы представляют собой фазы переменного состава и, в принципе, могут быть образованы из любого числа компонентов. Однако для простоты мы будем рассматривать в основном бинарные сплавы. Замещение атомов меди никелем в решетке чистой меди является примером *твердого раствора замещения*. Поскольку эти два элемента могут замещать друг друга в кристаллической решетке в любых соотношениях, они образуют *непрерывный ряд твердых растворов*. Если растворимость в твердом состоянии ограничена той областью фазовой диаграммы, которая примыкает к чистым элементам, образующиеся фазы называют *первичными* (*или граничными*) *твердыми растворами*. Такие растворы, естественно, имеют ту же структуру, что и образующие их компоненты. Все остальные фазы называют *промежуточными фазами*. Если же в этом случае растворимость в твердом состоянии ограничена чрезвычайно малой областью вблизи стехиометрического состава, эти фазы можно назвать *интерметаллическими* или *валентными соединениями*. Промежуточные фазы часто имеют структуры, отличающиеся от структуры любого из компонентов, образующих эти фазы.

Когда размеры атомов компонентов, из которых образуется твердый раствор, сильно отличаются друг от друга, то при сплавлении атомы одного сорта могут располагаться в пустотах (или междоузлиях), образованных атомами другого сорта в их кристаллической решетке. В этом случае образуется *твердый раствор внедрения*. Такие растворы образуются, например, при растворе-

нии неметаллических элементов, таких как бор, кислород, азот или углерод в решетке металла.

И твердые растворы замещения, и твердые растворы внедрения могут быть как *разупорядоченными* со статистическим распределением атомов в решетке, так и частично или полностью *упорядоченными* с предпочтительным расположением атомов одного сорта по отношению к атомам другого сорта. Полностью упорядоченные твердые растворы иногда называют *сверхструктурами*. Кроме того, атомы одного сорта могут проявлять тенденцию к соседству друг с другом, что приводит к образованию кластеров в твердом растворе. Эти кластеры в свою очередь могут быть распределены



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Схематическое изображение твердых растворов:
а — раствор замещения с беспорядочным расположением атомов; *б* — упорядоченный раствор замещения; *в* — раствор внедрения с беспорядочным расположением атомов; *г* — образование скоплений атомов одного сорта в твердом растворе

либо беспорядочно, либо образуя различным образом упорядоченные или ориентированные структуры, создавая таким образом разнообразные сложные сверхструктуры в твердых растворах. Схематически разные типы твердых растворов показаны на рис. 2.

Хотя в качестве идеализированного примера обычно рассматривают неупорядоченный твердый раствор, экспериментальные данные, основанные главным образом на исследованиях диффузного рассеяния рентгеновских лучей, свидетельствуют о том, что полного беспорядка (как и совершенной кристаллической структуры) в природе, по-видимому, не существует. Следовательно, твердые растворы в состоянии термодинамического равновесия (см. гл. 10), которые можно считать в макроскопическом масштабе действительно гомогенными, в атомном масштабе совсем не обязательно должны быть гомогенными.

3. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ (ПРАВИЛА ЮМ-РОЗЕРИ ДЛЯ ПЕРВИЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ)

Поскольку все взаимодействия между атомами определяются взаимодействием между электронами, в конечном счете они должны описываться законами квантовой механики. В настоящее время,

однако, существующие теории твердого тела не способны учесть или объяснить многие из факторов, которые известны металловедам как определяющие структуру и различные свойства твердых растворов. Такие факторы, как например, химическое сродство или разница в размерах атомов рассматриваются лишь полуэмпирически, и даже электронная структура, для описания которой существуют более развитые теории, удовлетворительно обсуждалась только в нескольких достаточно простых случаях. Тем не менее, главным образом, в результате более чем 30-летних исследований Юм-Розери и его сотрудников [62, 64, 70] сформулированы определенные общие правила относительно предельной растворимости первичных твердых растворов и, в некоторой степени, относительно областей существования и стабильности определенных промежуточных фаз. В этих правилах учитываются разница между относительными атомными радиусами взаимодействующих элементов, их электрохимические различия и относительные валентности. *Правила Юм-Розери* можно сформулировать следующим образом.

1. Если разница в размерах атомов элементов, образующих сплав, превышает приблизительно 14—15 %, растворимость в твердом состоянии должна быть ограниченной. Это правило известно, как правило, 15 %. Общая закономерность представлена на рис. 3 [64], где схематически показаны области благоприятных атомных размеров для твердых растворов на основе меди, серебра и γ-железа. Если диаметр атома определенного растворяемого элемента находится вне благоприятной зоны размеров для данного элемента — растворителя, то *размерный фактор* является неблагоприятным и предельная растворимость первичного твердого раствора будет уменьшаться пропорционально увеличению разницы в диаметрах атомов взаимодействующих элементов. В пределах благоприятной зоны размерный фактор имеет лишь второстепенное значение, а предельная растворимость в твердом состоянии определяется другими факторами. Следовательно, в этом смысле правило 15 % является запрещающим, поскольку выявляет роль размеренного фактора в той области его значений, где он ограничивает образование растворов. В этой связи в работе [133] показали, что если к 1423 граничным твердым растворам применить только это правило 15 %, то предсказанная в соответствии с ним очень малая растворимость в твердом состоянии действительно наблюдается в 90,3 % систем, а предсказание существования широкой области ограниченных твердых растворов на основании малой разницы в размерах атомов было успешным лишь в 50 % случаев. Теоретическое обоснование правила 15 % было получено из рассмотрения энергии упругой деформации в твердых растворах (см. ниже).

2. Образование стабильных промежуточных соединений приводит к сужению области первичных твердых растворов. Вероятность образования таких соединений в сплавах связана с хими-

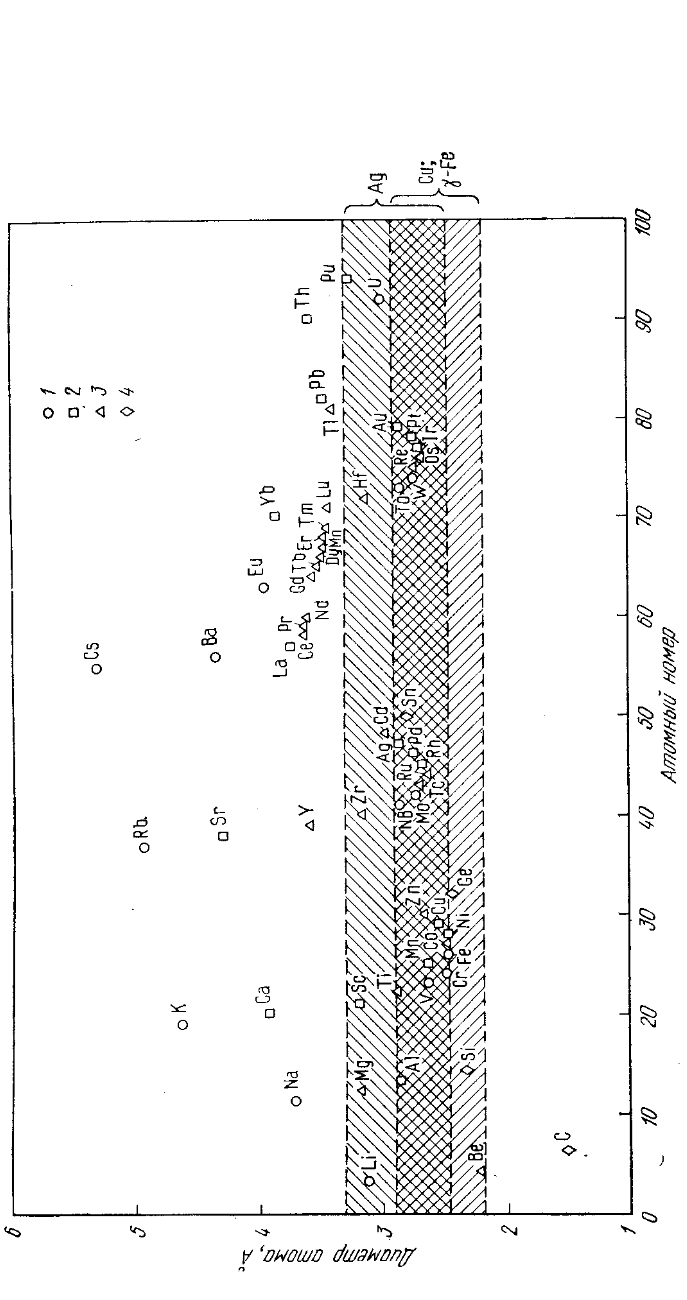


Рис. 3. Иллюстрация применения принципа размерного фактора к твердым растворам на основе меди, серебра и γ-железа) диаметры атомов определяли по кратчайшим расстояниям между атомами в кристаллической структуре чистых элементов. Заштрихованные области показывают интервалы благоприятных значений размерного фактора, эти значения составляют ±15 % от величин диаметров атомов меди, серебра и γ-железа соответственно:

1 — о. ц. к. решетка; 2 — г. ц. к. решетка; 3 — г. п. у. решетка; 4 — решетка типа алмаза

ческим сродством взаимодействующих элементов и будет тем больше, чем более электроотрицательным является один из элементов и электроположительным другой. Иллюстрация этого общего принципа ограничения растворимости в твердом состоянии дана на рис. 4, где показаны гипотетические кривые свободной энергии первичного твердого раствора и промежуточной фазы. Ширина заштрихованных областей соответствует протяженной области существования твердого раствора, она тем меньше, чем выше стабильность промежуточной фазы. Описанный выше принцип называется *эффектом электроотрицательной валентности.*

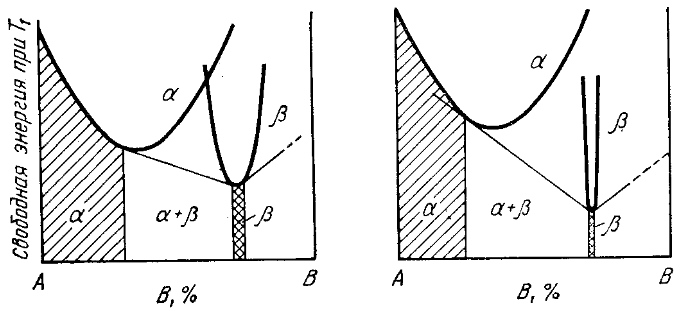


Рис. 4. Ограничение области твердых растворов вследствие увеличения стабильности промежуточной фазы

3. Эмпирические исследования показали, что во многих системах сплавов одним из наиболее важных факторов, определяющих величину растворимости в твердом состоянии и стабильность определенных промежуточных фаз, является *электронная концентрация.* Этот параметр обычно обозначает число всех валентных электронов, отнесенное к одной элементарной ячейке при условии, что все узлы кристаллической решетки заняты. Однако электронную концентрацию можно определить и как отношение всех валентных электронов к числу атомов. В этом случае она обозначается *e/a.*

В ранних исследованиях Юм-Розери было также показано, что взаимная растворимость двух данных элементов в твердом состоянии связана с их относительными валентностями таким образом, что растворимость в элементе с меньшей валентностью всегда больше растворимости в элементе с большей валентностью. Этот общий принцип иногда называют *эффектом относительной валентности.* Он работает, например, в том случае, когда одновалентные элементы медь, серебро или золото сплавляются с элементами подгрупп В периодической системы Менделеева, обладающими большими валентностями. Причины этого явления пока не ясны. Оно может быть связано, в частности, с тем фактом, что зоны Бриллюэна благородных металлов лишь частично заполнены электронами, и хотя они касаются поверхности Ферми,

однако не перекрываются с ней, как зоны Бриллюэна элементов подгрупп B. Более вероятной причиной этого эффекта представляются осцилляции электронной плотности вблизи примесных атомов [10, 43].

Согласно более поздним исследованиям [49, 64], эффект относительной валентности не является общим правилом. При сплавлении двух элементов, каждый из которых имеет высокую валентность, часто трудно предугадать, какой из них будет образовывать более широкую область твердых растворов по сравнению с другим.

4. ЗНАЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

При изучении сплавов в качестве параметра при построении соответствующих зависимостей различных свойств, как правило, удобнее использовать не химический состав в атомных или массовых процентах, а электронную концентрацию. При использовании электронной концентрации для описания свойств сплавов благородных металлов почти никогда не наблюдается расхождения с экспериментальными данными. По своему физическому смыслу, однако, электронная концентрация отнюдь не является таким простым понятием, как химический состав, и по мере углубления наших знаний становится все труднее наглядно представить себе процесс, с помощью которого валентные электроны, принадлежащие атомам растворяемого элемента и растворителя, коллективизируются в зоне проводимости сплава. Обычно считают, что в этом процессе принимают участие только s- и p-электроны, однако иногда при определении электронной концентрации учитывают все электроны, находящиеся за пределами оболочки инертного газа, т. е. $s + p + d$-электроны (см. ниже).

У элементов подгрупп B, располагающихся вслед за благородными металлами в соответствующих горизонтальных рядах периодической системы, d-оболочки свободных атомов целиком заполнены электронами. Поэтому долго считалось, что при образовании сплавов происходит коллективизация только s- и p-электронов; однако возможность перехода электронов из d-полосы в зону проводимости и s — d-гибридизация сильно осложняют ситуацию. Несомненно, наличие электронов d-полосы в сплавах благородных металлов непосредственно вблизи уровня Ферми и изменение энергии d-электронов при сплавлении элементов друг с другом существенно влияют на электронную структуру сплава. Это влияние пока еще плохо изучено и требует дальнейших исследований [1].

[1]) Вычисления энергии связи в благородных металлах, проведенные в предположении о том, что основную роль в образовании связи играют только s-электроны, привели к результатам, существенно заниженным по сравнению с экспериментальными данными. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных было получено для серебра, что позволило предположить, что в данном случае d-электроны играют наименее важную роль (см. [102] и гл. 6).

Даже если допустить, что влиянием d-электронов можно пренебречь и что каждый из элементов имеет вполне определенную валентность, например, валентность меди равна 1, цинка — 2, галлия — 3 и т. д., то все равно не ясно, переходят ли все ($s + p$)-электроны растворенного элемента в зону проводимости. Фридель [40] предположил, что некоторые из ($s + p$)-электронов в сплавах могут находиться в связанном состоянии вблизи ядер растворенного элемента. Согласно Мотту [101], такие элементы, как цинк, галлий, германий и другие при растворении в меди отдают по меньшей мере один электрон в зону проводимости. Следующий электрон может находиться в связанном или несвязанном состоянии, в то время как остальные электроны галлия и германия почти определенно находятся в связанном состоянии. Тем не менее, если предположить, что потенциал, действующий на электроны проводимости в сплаве «удаляет» со дна зоны проводимости столько связанных состояний, сколько имеется электронов на связующих атомных орбиталях, то правила концентрации валентных электронов могут оставаться справедливыми [40]. Тогда соотношение между эффективными электронами проводимости и зонной структурой может быть таким, что сохранятся эффекты, связанные с влиянием зоны Бриллюэна на стабильность фаз и другие определенные свойства сплавов. Более подробно об этом можно посмотреть в работах [40, 69, 101], а также в материалах последних симпозиумов [8, 119].

В системах, содержащих переходные элементы, редкоземельные элементы, актиноиды, лантаноиды и трансурановые элементы имеется широкий простор для «спекуляций» при оценках, связанных с рассмотрением валентности и соответствующих изменений электронной концентрации. Характер таких «спекуляций» часто зависит и от природы частных проблем, решаемых в каждом конкретном случае. Таким образом, часто выявляется много удивительных закономерностей в той или иной группе элементов или сплавов, для которой приспосабливается некоторая схема определения валентностей, в соответствии с которой в пределах этой группы можно сравнить различные свойства.

Так, у переходных металлов и сплавов первого длинного периода резкое изменение электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости, постоянной Холла, абсорбции водорода происходит при электронной концентрации, равной 5,7 [102], если считать, что валентность определяется числом электронов за пределами соответствующей оболочки инертного газа, т. е. равна 4, 5, 6, 7, 8 и 9 для Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co соответственно (см. также для сравнения схему валентностей Полинга, табл. 6 гл. 7). В то же время, если элементы находятся в разбавленных твердых растворах на основе благородных металлов или алюминия, их валентности обычно определяются по другой схеме, в которой учитываются преимущественно s-электроны. Исследования стабильности фаз [32, 72, 113—115] и изменений отношения осей

кристаллической решетки [22, 56, 95, 96] дают основания полагать, что указанные выше переходные элементы имеют меньшие и, возможно, переменные валентности в интервале от 0 до 2.

Аналогичным образом были предложены схемы определения валентностей для других групп сплавов, но здесь они не рассматриваются.

5. ПРЕДЕЛ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

5.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕОРИИ ПЕРВИЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Анализ бинарных сплавов меди, серебра, золота с большим числом элементов, в частности, с элементами подгрупп В показал, что наблюдаемые области существования первичных твердых растворов можно связать с электронной концентрацией [70].

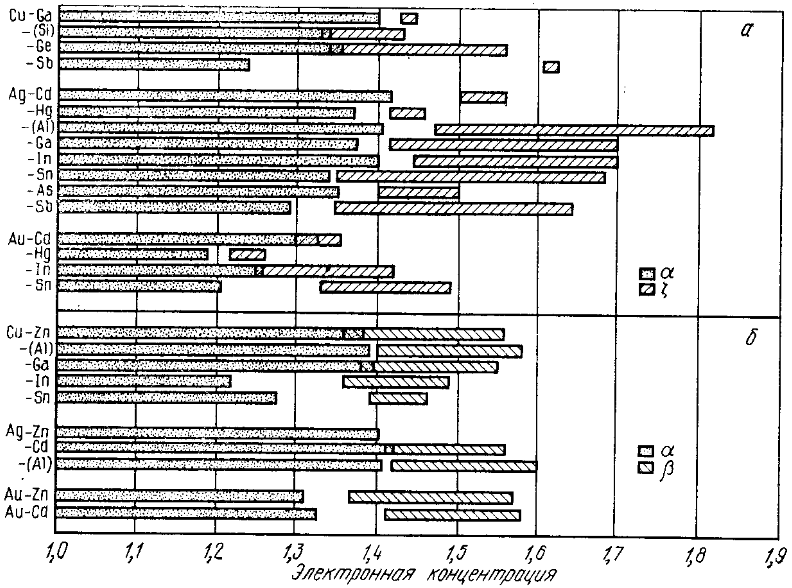


Рис. 5. Предельная растворимость в твердом состоянии и область существования промежуточных фаз в сплавах на основе благородного металла

На рис. 5 показана максимальная растворимость[1] в сплавах на основе благородных металлов, выраженная в зависимости от электронной концентрации *e/a*. Здесь отдельно представлены случаи, когда за твердым раствором следует промежуточная фаза с плотноупакованной гексагональной структурой (рис. 5, *а*), и когда следует фаза с кубической объемноцентрированной структурой (рис. 5, *б*). За исключением систем Cu — In и Cu — Sn области существования первичных твердых растворов достигают больших значений *e/a*, если за ними следует промежуточная фаза с кубической структурой, и меньших *e/a* при промежуточной фазе с гексагональной плотноупакованной структурой.

[1] Следует помнить, что в разных системах максимальная растворимость соответствует различным температурам. Строго говоря, корреляция между растворимостью и *e/a* должна иметь место лишь при абсолютном нуле. Тот факт, что заметная корреляция наблюдается даже при относительно высоких температурах, свидетельствует об определяющей роли электронного фактора даже при высоких температурах, где несомненную роль играет и энтропийный фактор.

Анализ данных, представленных на рис. 5, показывает, что в сплавах на основе серебра максимальная растворимость наблюдается в довольно узкой области значений *e/a*, вблизи *e/a* = 1,4, а в сплавах меди разброс значений *e/a* образует довольно широкий интервал, но область максимальных значений снова лишь немного меньше 1,4. В сплавах на основе золота области существования первичных твердых растворов ограничены интервалом значений *e/a* между 1,2 и 1,3.

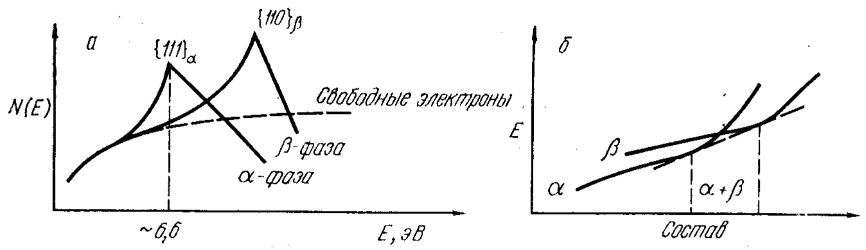
Описанная выше корреляция между растворимостью в первичных растворах и значениями *e/a* не приводит к какому-либо единственному значению, однако она совершенно удивительна в сравнении с аналогичными графиками, построенными в зависимости от химического состава сплава. Поэтому уже давно предполагалось существование тесной связи между максимальной растворимостью в твердом состоянии и электронной структурой сплава. В 30-е годы Джонс [78], используя теорию зон Бриллюэна и метод блоховских функций, попытался вычислить предельную растворимость элементов в сплавах на основе меди. Разработанный при этом подход и его последующее развитие часто цитируются в литературе, поэтому мы кратко рассмотрим его.

Основные допущения модели Джонса сводятся к следующему: 1) на неупорядоченные твердые растворы можно распространить *приближение почти свободных электронов*, развитое для чистых металлов; 2) *модель жесткой зоны* применима и при легировании; форма кривой плотности состояний *N* (*E*) для чистого растворителя не изменяется при легировании другим элементом и энергетический разрыв на границе зоны Бриллюэна не меняется по величине, изменяется только число слабо связанных электронов.

Общая идея относительно стабильности фаз сплава состояла в том, что при определенных значениях электронной концентрации зона Бриллюэна какой-то определенной структуры может быть связана с высокой плотностью квантовых состояний *N* (*E*) при относительно малых значениях энергии, что дает возможность электронам занимать более низкие энергетические состояния, чем это было бы возможно в зоне Бриллюэна какой-нибудь другой структуры. Такая ситуация наиболее вероятна в интервале энергий, соответствующем касанию поверхности Ферми граней зоны Бриллюэна, потому что это приводит к появлению пика на кривой плотности состояний. Взаимосвязь между стабильностью фазы

и пиком плотности состояний раньше была установлена Джонсом [76] для структуры γ-латуни.

В 1937 г. Джонс детально рассмотрел теорию фазовой границы α — β в системе Cu — Zn, в которой за граничным твердым раствором с кубической гранецентрированной решеткой (α) следует промежуточная фаза с объемноцентрированной кубической решеткой (β) [78]. Использовав одинаковые значения атомных объемов для α- и β-фаз и приравняв их к величине атомного



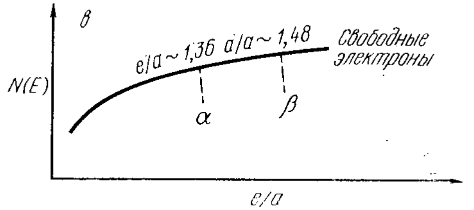


Рис. 6. Схематические модели для определения границы растворимости в твердом состоянии в сплавах на основе меди:
а — модель Джонса, энергетические разрывы на гранях {111} зоны Бриллюэна для кубической гранецентрированной решетки и {110} для кубической объемноцентрированной решетки равны ~4,1 эВ; *б* — изменение полной энергии электронов $E = \int_{E_0}^{E_f} N(E)\,dE$, соответствующие плотности состояний, в результате взаимодействия с соответствующими зонами Бриллюэна; *в* — плотность состояний для свободных электронов

объема меди, а также приняв для запрещенной зоны то же значение, что было получено из оптических измерений для меди ($\Delta E = 4{,}1$ эВ), Джонс рассчитал кривые плотности состояний для обоих сплавов в зависимости от энергии, выраженной в электронвольтах. Результаты этих вычислений [1] схематически представлены на рис. 6, *а*. Первый пик на кривой плотности состояний α-фазы наблюдается при 6,6 эВ. Данное значение близко к значению энергии свободных электронов в центре граней {111} зоны Бриллюэна (6,5 эВ), а это дает основание полагать, что контакт между поверхностью Ферми и этими гранями в α-фазе должен происходить уже на начальной стадии легирования.

---

[1] Оригинальные кривые можно найти в первоисточнике [76]. Дополнительные сведения о дискуссии по этому вопросу приведены в обзоре [97].

Много лет спустя было показано, что такой контакт на самом деле существует даже в чистой меди. Если использовать параметр *e*/*a*, то два максимума на кривых рис. 6, *а* будут соответствовать $e/a \approx 1$ для α-фазы и $e/a \approx 1{,}23$ для β-фазы, что никак не соответствует условию предельной растворимости в твердом состоянии ($e/a = 1{,}4$) или оптимальному интервалу устойчивости β-фазы ($e/a \approx 1{,}5$). Однако диаграмма, показанная на рис. 6, *а*, представляет общий интерес, поскольку здесь проявляется связь между стабильностью фазы и плотностью состояний. Действительные энергетические соотношения скорее должны быть подобны показанным на рис. 6, *б*, в соответствии с которым небольшие различия между энергией Ферми свободного электронного газа и энергией Ферми электронов в зоне Бриллюэна α- и β-фаз имеют место в некоторых точках, лежащих правее пиков, соответствующих граням $\{111\}_\alpha$ и $\{110\}_\beta$, кривых плотности состояний [81]. Тогда действительное положение границы между α- и β-фазами будет определяться по известному правилу общей касательной [10].

Появление в металловедческой литературе модели Джонса в ее первоначальном виде привело к большой путанице в представлениях о взаимосвязи между стабильностью фазы и характером контакта поверхности Ферми с гранями зоны Бриллюэна. Следует отметить различие между попыткой Джонса рассчитать относительную стабильность двух соседних фаз, основанной на представлениях о контакте между поверхностями Ферми и гранями зон Бриллюэна, которому соответствует большая энергетическая щель, а также на использовании дополнительных термодинамических данных, и аналогичными попытками расчетов, в которых заложены представления о *сферических поверхностях Ферми* и которые сводятся просто к вычислению электронной концентрации, соответствующей контакту *сферы Ферми* с гранями зоны Бриллюэна. В последнем случае подразумевается нулевая энергетическая щель. Именно это важное обстоятельство в металловедческой литературе часто не учитывалось [66].

Расчеты в предположении модели свободных электронов показывают, что контакт сферы Ферми с зоной Бриллюэна должен был бы происходить при значениях электронной концентрации, равных 1,36 электрона на атом для α-фазы и 1,48 электрона на атом для β-фазы (см. рис. 6, *в*). Эти значения удивительно близки к экспериментально наблюдаемым величинам. Такое совпадение теперь, однако, следует рассматривать как случайное, по крайней мере для α-фазы, поскольку показано, что вне всякого сомнения во всех трех благородных металлах — Cu, Ag и Au поверхность Ферми в направлениях [111] существенно отличается от сферической формы и касается граней {111} зоны Бриллюэна [53]. Сводные данные о развитии этих исследований можно найти в обзоре [97].

5.2. РАСТВОРИМОСТЬ В ПЕРВИЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Недавнее исследование показало, что правила электронной концентрации, установленные для благородных металлов и их сплавов, применимы и к твердым растворам ряда переходных

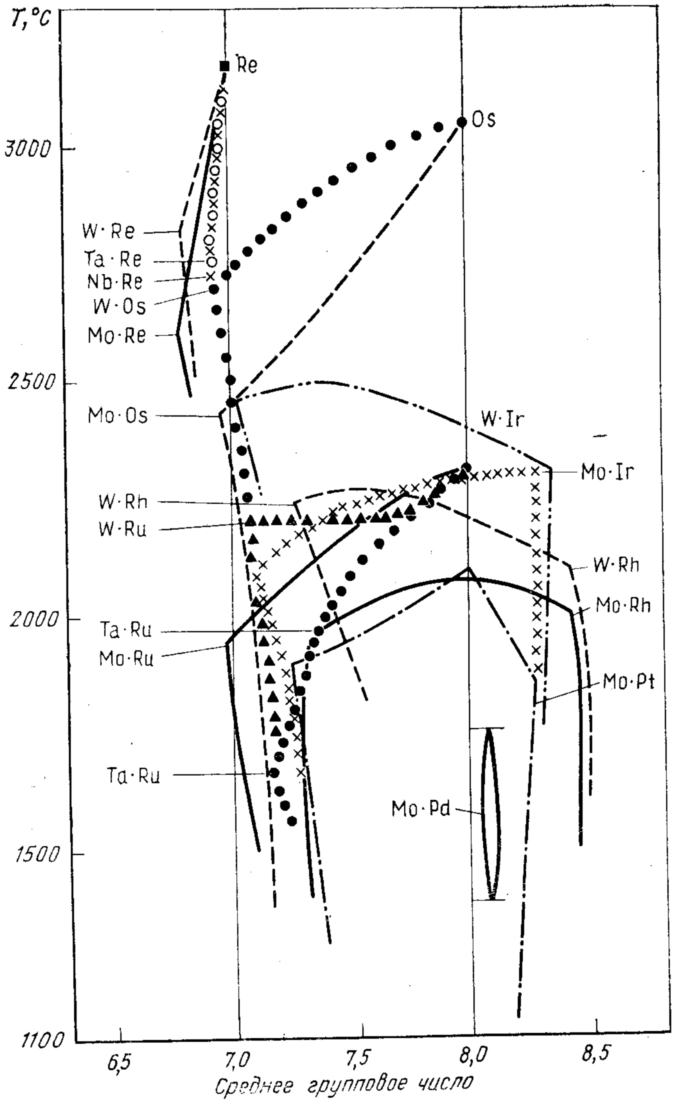


Рис. 7. Предельные растворимости в твердых растворах, выраженные через среднее групповое число (СГЧ): Nb, Ta, Mo и W в Re; Mo и W в Os; Ta, Mo и W в Ru и промежуточные ε-фазы в системах Mo—Rh, Mo—Ir, Mo—Pd, Mo—Pt, W—Rh и W—Ir [67]

металлов, в частности, к твердым растворам с г. ц. к. структурой [67]. На рис. 7 показаны пределы растворимости в твердых растворах Rh, Pd, Ir и Pt, выраженные через *среднее групповое число* (СГЧ), которое обозначает число электронов за пределами оболочки соответствующего инертного газа. Здесь проявляется общая тенденция, состоящая в том, что область г. ц. к. твердых растворов простирается до значений СГЧ $\approx$ 8,4. Аналогичную ситуацию обнаружили в твердых растворах V и Cr в г. ц. к. γ-Fe и в Ni. Поведение о. ц. к. металлов в этом отношении практически не исследовано. Однако и здесь могут встречаться подобные закономерности. Например, растворимость Rh и Ru в о. ц. к. Mo ограничена подобной величиной СГЧ, равной ~6,6 [68].

5.3. РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕОРИЙ СПЛАВОВ[1]

В ранних теориях зон Бриллюэна и поверхностей Ферми основой расчетов являлись волновые функции Блоха. Металлы и твердые растворы рассматривались как регулярные ряды ионов, погруженные в «море» электронов проводимости. Потенциал в кристаллах считался периодически изменяющейся величиной с периодом, соответствующим периоду ионной решетки, имеющей более или менее атомный характер (т. е. быстро падающий) вблизи каждого иона. Блох показал, что волновые функции электронов проводимости, потенциальная энергия которых модулирована в соответствии с периодичностью решетки, являются действительными решениями уравнения Шредингера. Модель Блоха послужила основой плодотворной дискуссии о движении электронов в металлах и сплавах. При этом рассматривались только электроны проводимости, движущиеся без электростатического взаимодействия друг с другом, и их движение описывалось одночастичными функциями. Таким образом, учитывалась только кинетическая энергия электронов.

Последующее развитие электронной теории привело к появлению ряда модификаций описанной выше модели. Было показано, что описание электронных свойств лучше всего согласуется с экспериментальными результатами в том случае, если только предполагается слабое *электрон-атомное* взаимодействие, т. е. периодический потенциал рассматривается не как атомный вблизи каждого иона, а как слабо меняющийся от иона к иону. При этом дополнительная проблема, связанная с необходимостью допустить возможность сильного *электрон-электронного* взаимодействия, была снята с помощью предположения о том, что блоховские функции описывают движение не одноэлектронной частицы, а более сложного объекта, введенного Ландау и названного им *квазичастицами*. Квазичастицы содержат электрон в центре, окруженный областью с дефицитом электронов (корреляционная дырка),

[1] См. также гл. 6.

и затем более удаленную область, содержащую электроны, которые выталкиваются сюда за счет кулоновского взаимодействия с центральным электроном и «текут, обтекая его, как вода обтекает движущуюся частицу» [23].

Проблема реалистического подхода к электрон-атомному взаимодействию с целью устранения несоответствия между атомным и эффективным потенциалом в металлической решетке была решена путем введения понятия *псевдопотенциала*. При таком подходе электронные волновые функции в некоторой области вблизи ионов игнорируются и заменяются псевдоволновыми функциями, что соответствует статистическому исключению валентных электронов из пространства, занятого электронами атомного остова. Применение теории псевдопотенциалов оказалось весьма полезным для понимания некоторых проблем теории сплавов [54, 126]. Последующие разработки электронной теории связаны с вычислением электронных энергий «ab initio» и с различными сложными обработками атомных потенциалов в твердых растворах (см. например, [39]).

6. РОЛЬ АТОМНЫХ РАЗМЕРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При образовании твердого раствора из элементов A и B два сорта атомов приходят в соприкосновение в общей решетке. Возникновение новых центров искажения изменяет электронные силовые поля между атомами как близко-, так и дальнодействующие, что приводит к ряду различных эффектов. В атомном масштабе атомы растворителя и атомы растворяемого элемента будут несколько смещаться из средних положений в кристаллической решетке, и таким образом находиться в состоянии постоянного *статического смещения*. В результате среднее расстояние между двумя соседними атомами зависит от того, являются ли они одинаковыми либо атомами растворителя, либо атомами растворяемого элемента или они являются атомами разных сортов. Поэтому мы можем говорить о средних *длинах связи*, АА, ВВ или АВ, которые могут даже в случае идентичных пар атомов зависеть еще и от направления в решетке.

Кроме локальных смещений при образовании твердых растворов могут изменяться и средние расстояния между плоскостями решетки и тогда можно говорить об изменении *параметров решетки* и связанного с ними объема элементарной ячейки. Как параметры решетки, так и объем элементарной ячейки не связаны с действительным размером какого-либо атома.

Соотношение между параметрами решетки, типом кристаллической решетки и положениями индивидуальных атомов можно выразить следующим образом: пространственная решетка представляет собой результат повторений в пространстве элементарной ее части, называемой *элементарной ячейкой* (рис. 8). Параметры

решетки характеризуют линейные размеры элементарной ячейки. До определенной степени элементарную ячейку можно выбрать совершенно произвольно, так что, например, в г. ц. к. структуре,

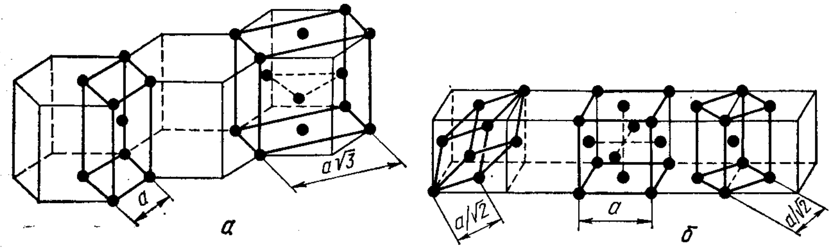


Рис. 8. Плотноупакованная гексагональная структура, в которой показаны тетрагональная и орторомбическая элементарные ячейки (*а*) и гранецентрированная кубическая структура, содержащая ромбоэдрическую, гранецентрированную кубическую и объемноцентрированную кубическую элементарные ячейки (*б*)

показанной на рис. 8, возможно выбрать три различные элементарные ячейки — ромбоэдрическую, объемноцентрированную тетрагональную и гранецентрированную кубическую. Кубическая ячейка характеризуется наивысшей симметрией. Если рефлексы на рентгенограмме индицировать в соответствии с этой ячейкой, то параметр решетки a соответствует среднему расстоянию между атомами, расположенными в вершинах куба и является наибольшим из расстояний между атомами внутри куба или в других возможных элементарных ячейках. Следовательно, расстояние a больше *кратчайшего расстояния между атомами*. Например, кратчайшее расстояние между атомами в ячейке, показанной на рис. 8, *б*, равно $a/\sqrt{2}$. В простых структурах это расстояние легко вычислить, если известны размеры элементарной ячейки; значительно труднее его определить в сложной структуре, например в решетке γ-латуни (см. рис. 16).

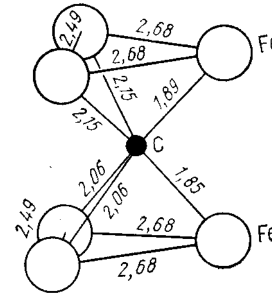


Рис. 9. Изменение расстояний между атомами железа и углерода в структуре цементита Fe_3C [48]

В некоторых структурах встречаются значительные вариации кратчайших расстояний между парами атомов в зависимости от их положения и направления в кристаллической решетке. Для определения таких структур может потребоваться более сложный анализ, включающий определение всех средних межатомных расстояний. Примером такой структуры может служить решетка *цементита* (рис. 9). В этой структуре расстояния между атомами железа и углерода в элементарной ячейке не одинаковы и для их

определения в различных парах атомов железа и углерода при анализе методом Дебая — Шеррера необходимо знание не только положений, но и интенсивностей рентгеновских линий.

Можно ожидать, что в непрерывном ряде твердых растворов средний «размер» индивидуальных атомов изменяется в зависимости от степени и природы локальных смещений. Изменение средних параметров решетки может являться следствием сжатия атомов растворителя и расширения атомов растворенного элемента и наоборот: такие локальные изменения могут практически не влиять на общее макроскопическое искажение элементарной ячейки. Поэтому весьма полезно оценивать где только возможно изменения индивидуальных атомных размеров в твердом растворе. Для этой цели разработаны методы, основанные на исследовании диффузного рассеяния рентгеновских лучей или изменения интенсивностей основных (брэгговских) отражений.

Наиболее важными вопросами, касающимися атомных размеров, с металловедческой точки зрения являются следующие:

1. Каковы реальные размеры атомов в структуре чистых металлов и как их лучше всего оценить?

2. Каким образом зная атомные размеры чистых элементов, лучше всего оценить влияние атомных размеров на образование твердого раствора?

3. Можно ли оценить это влияние несоответствия между исходными атомными размерами на образование твердых растворов, не прибегая к дополнительным экспериментальным исследованиям твердых растворов?

Хотелось бы знать, например, насколько успешно может быть предсказание влияния разницы в размерах только просто на основе знания атомных размеров чистых компонентов и, возможно, того или иного физического свойства, или же всегда необходимо экспериментальное исследование твердых растворов для того, чтобы оценить влияние атомных размеров более или менее точно. Интересен также вопрос о связи между размерами атомов и величиной деформации кристаллической решетки. Вклад энергии деформации в общую свободную энергию оказывает влияние на термодинамические свойства, поэтому в последнее время был предпринят ряд попыток оценить энергию деформации, используя методы континуальной теории упругости.

Как уже отмечалось в разд. 4.3, при обсуждении правила 15 %, в некоторых случаях размеры атомов чистых компонентов могут служить ориентиром для определения растворимости в твердом состоянии. Однако в такой формулировке разница в атомных размерах ориентирует просто на препятствие образованию протяженных первичных твердых растворов, возникновение которого возможно в связи с разницей атомных размеров. В некоторых системах, например в Ag — Sn или Ag — Sb, пределы растворимости в первичных твердых растворах меньше средних значений для сплавов на основе серебра несмотря на то, что ширина области

существования промежуточной фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой чрезвычайно велика. В обеих системах разница в атомных размерах лежит в интервале 0—15 % (т. е. удовлетворяет правилу 15 %), поэтому в данном случае оказывается, что действительная величина разницы в размерах может не иметь значения.

6.1. РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР

Первоначальная формулировка понятия о размерном факторе в бинарных системах была основана на представлении о том, что *атомный диаметр* элемента определяется *кратчайшим расстоянием между атомами* в структуре этого элемента [1] (см. гл. 7). Однако в случае анизотропных и сложных структур, а также структур с небольшими координационными числами при таком способе оценки атомного размера возникают трудности. Так, если в структуре имеется несколько коротких межатомных расстояний (как, скажем, в галлии: $d_1 = 2{,}473$, $d_2 = 2{,}706$, $d_3 = 2{,}736$ и $d_4 = 2{,}795$ Å), то кратчайшее из них d_1 не соответствует в точности атому галлия в твердом растворе [69].

Аналогичное заключение может быть справедливым даже в случае элемента, кристаллизующегося в типично металлическую структуру. Например, в цинке, имеющем гексагональную плотноупакованную структуру с большим отношением осей c/a, можно рассмотреть четыре различные величины, которые могли бы соответствовать размеру атома цинка. Ими являются расстояние между соседними атомами в базисных плоскостях, соответствующее плотнейшей упаковке ($d_1 = 2{,}6649$ Å); расстояние между ближайшими соседями, располагающимися в соседних плотноупакованных плоскостях, которое сильно зависит от отношений осей ($d_2 = 2{,}9129$ Å); атомный диаметр, полученный из среднего объема, приходящегося на один атом в элементарной ячейке цинка ($d_3 = 3{,}0762$ Å) и, наконец, атомный диаметр, рассчитанный для гипотетической структуры с координационным числом 12 ($d_4 = 2{,}7535$ Å) [69].

Для оценки растворимости с применением правила 15 % в качестве диаметра атома цинка был выбран d_1. Но при подробном изучении изменений параметров решетки в твердых растворах, содержащих Zn, было обнаружено, что они часто увеличиваются или уменьшаются, в то время как следовало бы ожидать противоположного поведения, исходя из величины кратчайшего межатомного расстояния. На рис. 10 показаны зависимости кратчайшего межатомного расстояния d и атомного объема Ω от химического состава сплава в системе Cu — Zn. Из графика видно, что в об-

[1] Размерный фактор представляется в следующем виде $[(d_B - d_A)/d_A]\,100$, где d_A и d_B — кратчайшие межатомные расстояния в решетках растворителя и растворенного элемента соответственно [115].

ласти первичного твердого раствора на основе меди зависимость кратчайшего межатомного расстояния ведет себя таким образом, как если бы цинк обладал атомами бо́льшего размера, чем размер, соответствующий параметру его решетки. Это связано с тем, что параметры решетки сплавов приводят к положительному отклонению соответствующей кривой от линии, соединяющей точки, отвечающие кратчайшим межатомным расстояниям для меди и цинка. Кроме того, при легировании цинка медью в области

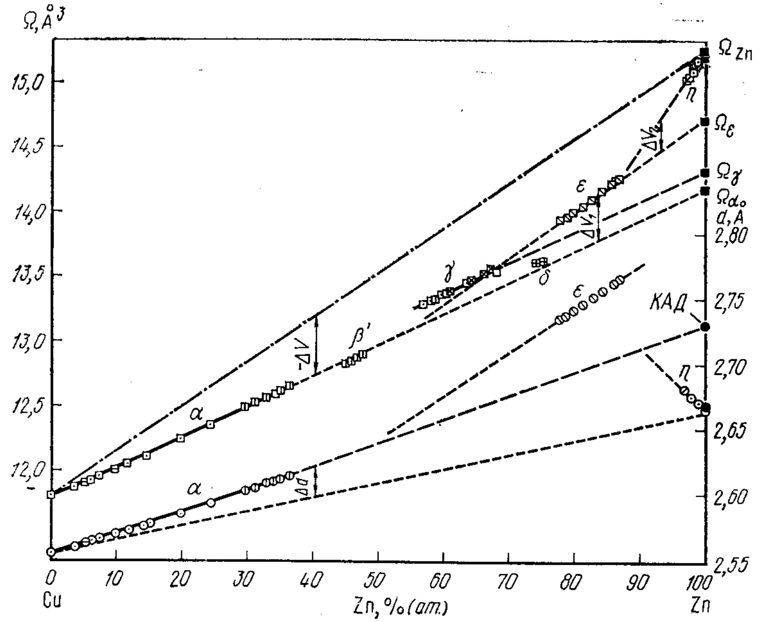


Рис. 10. Зависимость кратчайшего расстояния d между атомами в решетке и атомного объема Ω от состава сплавов системы Cu—Zn [96]

первичного твердого раствора на основе цинка тоже происходит увеличение параметра решетки a, хотя величина d меди меньше, чем цинка.

Таким образом, при исследованиях часто наблюдаются несоответствия между изменением параметров решетки сплавов и расчетными значениями атомных размеров. Поэтому предпринимались многочисленные попытки использовать для определения среднего размера атомов другие подходы. Так, зависимость параметра a решетки в пределах области существования α-фазы (рис. 10) можно проэкстраполировать до чистого цинка и таким образом получить гипотетический размер атома цинка для случая, когда кубическая гранецентрированная структура сохраняется во всей области концентраций, а изменение параметра решетки подчиняется линейному закону. Полученное значение обозначено на рисунке КАД, оно близко к приведенному выше значению d_4.

Этот метод оценки кажущегося атомного диаметра (КАД) предложен в работе [5].

Другой подход основан на экстраполяции зависимости объема, приходящегося на один атом в твердом растворе, от состава сплава [96]. В верхней части рис. 10 показано различие между размерами атомов, рассчитанными исходя из атомных объемов чистых элементов и полученными экстраполяцией кривых зависимости атомного объема от состава, в различных областях системы Cu — Zn.

6.2. АТОМНЫЙ ОБЪЕМ КАК МЕРА АТОМНОГО РАЗМЕРА

Аналогично использованию кажущегося атомного диаметра, в качестве меры при оценке атомного размера растворенного элемента в любом данном первичном твердом растворе или в промежуточной фазе можно использовать величину, полученную экстраполяцией зависимости от состава среднего атомного объема (в пределах области существования данной фазы) до оси, соответствующей растворенному элементу. Такая процедура показана на рис. 10 для α-, γ- и ε-фаз системы Cu — Zn, в результате чего получены значения *эффективных атомных объемов* [96] или *парциальных молярных атомных объемов*. Разница в значениях полученных таким образом эффективных атомных объемов атомов растворителя для каждой из фаз не зависит от координационного числа или упомянутых выше эффектов структурной анизотропии. Поэтому при изменении координационного числа для атомного объема скорее, чем для межатомного расстояния

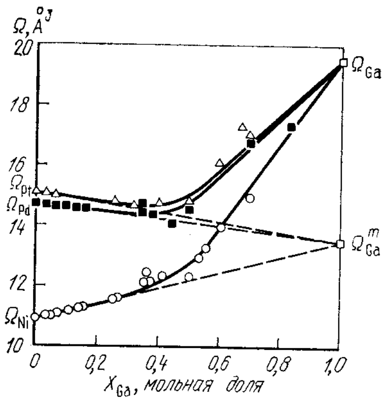


Рис. 11. Изменение атомного объема Ω с составом сплава в бинарных системах Pt—Ga, Pd—Ga, Ni—Ga [33]

характерна тенденция к сохранению своей величины постоянной [102].

Интенсивное исследование твердых растворов различных металлов подгрупп B (Zn, Cd, In, Tl и т. д.) в переходных металлах последних групп, таких как Ni, Pd или Pt показало, что в большинстве случаев начальный эффективный атомный объем растворенного элемента, полученный экстраполяцией в сторону чистого растворенного элемента, оказывается практически одним и тем же в ряде различных растворителей [33, 34]. Хорошим примером в этом смысле является поведение Ga (рис. 11). В то же время из рис. 10 видно, что эффективные атомные объемы цинка в разных фазах меньше атомного объема чистого цинка. Поскольку

значения этих эффективных объемов различны в разных фазах, то *влияние атомного размера меняется с изменением состава* и, следовательно, целесообразно характеризовать каждую бинарную систему несколькими значениями размерных факторов.

Значения эффективных атомных объемов растворенного элемента Ω_α, Ω_β, Ω_ξ в электронных фазах нескольких благородных металлов приведены в табл. 1, где указаны также атомные объемы чистого растворителя Ω_0 и чистого растворенного элемента Ω_s. Анализ приведенных данных показывает, что при образовании сплава у всех без исключения растворенных элементов объем, приходящийся на один атом, уменьшается и это уменьшение оказывается наибольшим для растворенного элемента с наибольшей валентностью. Следовательно, при этом атомные размеры таких элементов как алюминий, индий, таллий и свинец, которые считались исключением, когда их оценивали с помощью кратчайших межатомных расстояний, теперь являются вполне типичными в ряду сплавов подгрупп B с благородными металлами (если мерой атомного размера является атомный объем) [96]. Это обобщение неприменимо к переходным металлам и другим растворителям.

Таблица 1. Эффективные атомные объемы растворенных элементов в электронных фазах на основе благородных металлов [96]

Подгруппа	Растворенный элемент	Ω_s, Å^3	Эффективный атомный объем растворенного элемента, Å^3					
			Cu, $\Omega_0 = 11,8$		Ag, $\Omega_0 = 17,05$		Au, $\Omega_0 = 16,95$	
			$\Omega_{\alpha,\beta,\mu}$	$\Omega_{\xi,\varepsilon}$	$\Omega_{\alpha,\beta,\mu}$	$\Omega_{\xi,\varepsilon}$	$\Omega_{\alpha,\beta,\mu}$	$\Omega_{\xi,\varepsilon}$
IIB	Zn	15,2	14,15	14,7	14,7	14,8	14,5	14,8
	Cd	21,6	18,8	—	19,95	20,7	19,25	н. и.
	Hg	23,7	н. и.	—	20,75	22,4	20,2	н. и.
IIIB	(Al)	16,6	14,2	—	15,5	16,1	15,2	—
	Ga	19,6	14,7	н. и.	16,2	16,7	16,2	—
	In	26,15	{ 20,8 * 21,3	—	21,4	22,9	{ 21,4 * 20,5	н. и.
	Tl	28,6	н. и.	—	23,85	—	н. и.	—
IVB	(Si)	20,0	12,5	н. и.	н. и.	—	н. и.	—
	Ge	22,6	15,1	15,8	17,5	—	17,4	—
	Sn	27,05	21,9	—	22,7	23,3	22,2	22,5
	Pb	30,3	н. и.	—	26,7	—	н. и.	—
VB	As	21,5	16,5	н. и.	18,85	н. и.	н. и.	—
	Sb	30,2	22,3	н. и.	24,8	25,5	23,5	—
	Bi	35,4	н. и.	—	29,3	—	н. и.	—

* Различные данные
н. и. — не измерялся.

Если объем атома растворенного элемента в твердом растворе близок к объему атома в чистом элементе, то можно ожидать, что теплота растворения будет мала [101]. Однако не совсем ясно, почему атом растворенного элемента, занимая место в решетке растворителя с таким же объемом, что и его собственный, стремится сохранить свою первоначальную энергию, даже если валентности растворенного элемента и растворителя различны.

6.3. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

В начале 50-х годов в ранних исследованиях Даркена и Гарри [26] было предположено, что степень растворимости в данном металле — растворителе можно оценить, учитывая одновременно разницу в размерах атомов и разницу в электроотрицательности растворенного элемента и растворителя. Они показали, что на комбинированной диаграмме электроотрицательности (ось ординат) и размеров (ось абсцисс), которую они назвали картой, каждый элемент может быть представлен точкой (рис. 12, см. также гл. 9, разд. 1.5). Чем ближе расположены точки на этой карте, тем более вероятна высокая взаимная растворимость рассматриваемых элементов. На типичной диаграмме Даркена — Гарри (Д — Г) область значительной растворимости обычно изображается в виде эллипса, проведенного вокруг точки, соответствующей данному растворителю. На основании статистического исследования 1455 систем, для которых имеются экспериментальные данные, было показано [133], что более 75 % систем удовлетворяют предсказаниям растворимости в твердом состоянии, полученным с помощью диаграммы Д — Г. Достоинства метода Д — Г особенно хорошо проявляются в случае твердых растворов актиноидов и редкоземельных элементов [49].

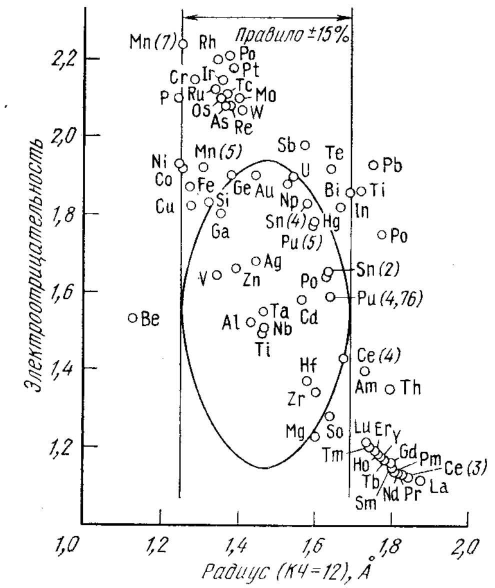


Рис. 12. Диаграмма Даркена—Гарри с эллипсом вокруг Ta (растворителя). Две вертикальные линии являются касательными к эллипсу (±15 % радиуса Ta) [49]

6.4. ДЕФОРМАЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Для оценки упругой деформации решетки твердого раствора можно, используя основные представления континуальной теории упругости, рассмотреть простую модель, в которой учитывается разница в размерах атомов. Известно несколько таких моделей [26, 38, 42, 88]. Общий подход схематически показан на рис. 13.

Рассмотрим резиноподобную упругую матрицу большого объема V_2, в которой высверлена очень маленькая полость объемом V_1. Затем через чрезвычайно маленькое отверстие (показанное на рис. 13 как капиллярное отверстие) введем некоторое количество несжимаемой жидкости ($V_1 + \Delta V_1$), вследствие чего объем увеличивается на величину ΔV_1. Как жидкость, так и матрица теперь находятся под напряжением, причем матрица увеличивается в объеме на величину ΔV_2. Эта величина связана с объемом полости следующим соотношением.

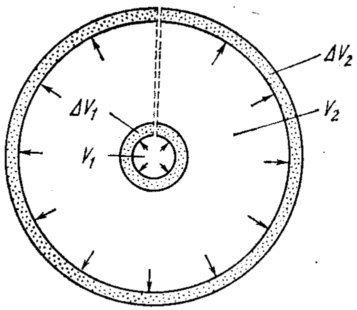


Рис. 13. Модель несжимаемого включения в упругой матрице

$$\Delta V_2/\Delta V_1 = 3\,(1 - \nu)\,(1 + \nu), \qquad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона. Как отметили Даркен и Гарри [26], для большинства металлов коэффициент Пуассона равен $\sim$0,3 и, следовательно, $\Delta V_2/\Delta V_1 \approx 1{,}6$, т. е. увеличение объема массивной матрицы должно быть больше увеличения объема полости.

Описанная модель может быть перенесена на твердые растворы, в которых роль расширяемой полости играют атомы растворенного элемента, а роль массивной матрицы — решетка металла растворителя. По аналогии с рассмотренной моделью можно ожидать, что при образовании твердого раствора замещения замена атомов растворителя (полость) атомами растворенного элемента несколько большего размера (несжимаемая жидкость) приведет к расширению всей элементарной ячейки. Оценки связанной с этим явлением упругой энергии, проделанные в ряде работ [26, 38], позволили установить прямую связь между предельной растворимостью в первичных твердых растворах и правилом 15 % Юм-Розери.

Результаты измерений параметров решетки твердых растворов тоже качественно согласуются с описанной моделью, хотя иногда наблюдается расширение решетки даже в тех случаях, когда атомы растворенного элемента меньше атомов растворителя. Это расхождение обычно связано со сложностями корректной оценки размеров атомов, а также тем обстоятельством, что при образовании твердых растворов оказывают влияние и другие факторы, которые не были учтены при грубой оценке атомных размеров. Достаточно напомнить, что атомный размер чистого

элемента может существенно отличаться от его размера в твердом растворе из-за действия таких факторов, как электронная концентрация, электрохимические эффекты, статические смещения и т. д.

Расчеты на основе простых упругих модулей позволяют установить взаимосвязь между упругой энергией, составом и атомным объемом. В общем виде выражение для энергии деформации твердого раствора может быть записано следующим образом [96]:

$$E_s(c) = A\mu\Omega\left(\frac{1}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial c}\right)^2 f(c), \qquad (2)$$

где A — численный коэффициент; μ — модуль сдвига; Ω — средний атомный объем; c— концентрация. Во многих фазах наблюдается почти линейное изменение атомного объема с составом сплава, поэтому для разбавленных растворов (для которых $\Omega_0 \approx \approx \Omega$) можно записать

$$\left(\frac{1}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial c}\right) \approx (\Omega_\alpha - \Omega_0)/\Omega_0, \qquad (3)$$

где Ω_0 — атомный объем чистого растворителя; Ω_α — эффективный атомный объем растворенного элемента в α-фазе. Отношение $(\Omega_\alpha - \Omega_0)/\Omega_0$ является мерой *объемного размерного фактора* [96] для данной фазы, и из сравнения уравнений (2) и (3) следует, что энергия деформации в разбавленном твердом растворе пропорциональна квадрату объемного размерного фактора. Объемный размерный фактор подсчитан для большого количества твердых растворов и представлен в виде таблиц [82]. Необходимо отметить, что для использования объемного размерного фактора в большей степени, чем для использования кратчайших межатомных расстояний, нужны данные об экстраполированных значениях эффективных атомных объемов в различных фазах, что требует проведения дополнительных исследований твердых растворов.

Исследования Эллнера, например данные, представленные на рис. 11, подтверждают, что во многих твердых растворах начальное изменение атомного объема с составом является практически линейным, обычно в интервале до 30—40 % (ат.) растворенного элемента. Соответствующий эффективный атомный объем, полученный экстраполяцией к чистому растворенному элементу, представляет собой степень отклонения зависимости атомного объема от таковой для возможного случая линейной зависимости между атомными объемами чистых компонентов. Если построить зависимость разницы (Ω растворителя — $\overline{\Omega}_{\text{растворен. элемента}}$) от измеренной или вычисленной разницы парциальных молярных теплот смешения ($\Delta H_{\text{растворителя}}$ — $\overline{\Delta H}_{\text{растворен. элемента}}$), то получается почти линейная зависимость [33, 34]. Таким образом, размерный эффект проявляется в соответствии с химическим составом сплава.

6.5. ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА ВЕГАРДА

Исследования известных систем меди, серебра и золота с элементами подгрупп B показали, что атомный объем в сплаве меньше объема, который определяется из прямой, соединяющей значения атомных объемов чистых компонентов. Подобные отклонения от прямой наблюдаются и на графиках изменения межатомных расстояний в твердых растворах, только в этом случае отклонения могут иметь как положительный, так и отрицательный знак. Типичные кривые показаны на рис. 14.

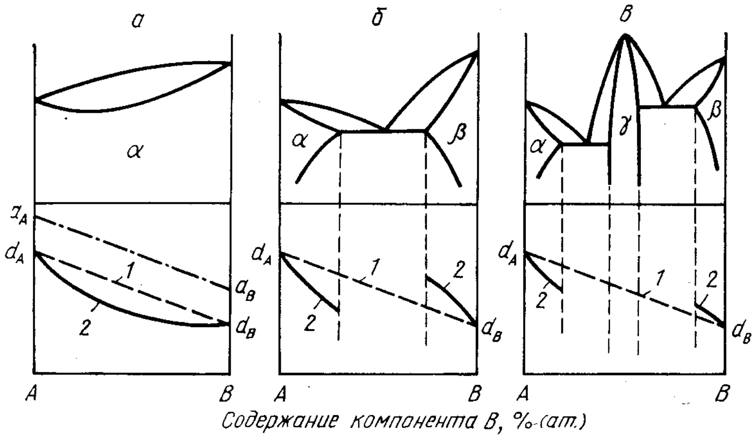


Рис. 14. Типичная зависимость действительного параметра решетки d от состава сплава для трех различных типов диаграмм состояния [96]:
а — неограниченная взаимная растворимость в твердом состоянии; *б* — ограниченная растворимость в твердом состоянии (валентность компонента *A* больше валентности компонента *B*); *в* — наличие промежуточной фазы, значительное электрохимическое взаимодействие между *A* и *B*; *1* — закон Вегарда; *2* — параметр решетки d; a_A и a_B — параметры решетки компонентов *A* и *B*; d_A и d_B — кратчайшие расстояния между атомами (или КАД — кажущийся атомный диаметр)

Ожидаемая линейная зависимость параметров решетки от состава, соответствующая линии, соединяющей значения параметров решетки чистых компонентов, известна под названием закона Вегарда, хотя этот закон выполняется лишь в случае ряда ионных солей [131, 132] и никогда не выполняется ни в одной металлической системе. Тем более соблазнительно иметь возможность оценить отклонение от аддитивной прямой без всяких экспериментов с твердыми растворами, а зная лишь различные параметры в чистых компонентах. Попытки таких расчетов для случаев разбавленных и концентрированных растворов были предприняты Фриделем [42].

В своих расчетах Фридель использовал атомные объемы, коэффициенты Пуассона и коэффициенты сжимаемости. Упругую модель, представленную на рис. 13, он распространил на случай,

когда и матрица, и введенная в нее жидкость сжимаемы с коэффициентами сжимаемости χ_1 и χ_2, соответственно. Атомы растворителя и растворенного элемента имеют радиусы r_1 и r_2, которые вычисляются из атомных объемов элементов в соответствии с соотношением $\Omega = {}^4/_3\pi r^3$. Пустоты в матрице отвечают по размеру атому растворителя радиуса r_1, а внесенные искажения обусловлены атомом растворяемого элемента радиуса r_2. При замещении атома растворителя атомом растворенного элемента происходит упругое согласование обоих размеров за счет изменения их до некоторого общего среднего радиуса a, величину которого при *бесконечном разбавлении* можно определить из соотношения

$$(a - r_1)/(r_2 - a) = \alpha = (1 + \nu)\,\chi_1/2\,(1 - 2\nu)\,\chi_2, \qquad (4)$$

где ν — коэффициент Пуассона; χ_1 и χ_2 — сжимаемости растворителя и растворенного элемента соответственно. При некоторой конечной концентрации c общий объем растворителя увеличивается и средний радиус атома в твердом растворе теперь может быть представлен величиной r (определяемой из среднего атомного объема), которая должна отличаться от начальных радиусов r_1 и r_2 растворителя и растворенного элемента.

Согласно Фриделю начальное отклонение среднего атомного радиуса r в твердом растворе от линии, соединяющей значения атомных радиусов растворителя и растворенного элемента, можно записать в виде

$$(r - r_1)/cr_1 = [(r_2 - r_1)/r_1]\ [\alpha + (\chi_1/\chi_2)]/(\alpha + 1). \qquad (5)$$

В тех случаях, когда атомы растворенного элемента больше атомов растворителя, наблюдается хорошее соответствие между отклонениями от закона Вегарда, наблюдаемыми экспериментально и вычисленными по упругой модели [42]. При обратном соотношении между размерами атомов такого соответствия обычно нет.

6.6. ИЗМЕРЕНИЕ ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Статические искажения в твердых растворах, обусловленные различием в размерах атомов, можно оценить по величине *модуляции диффузного рассеяния рентгеновских лучей* [4, 117, 135] или по *квазитемпературному ослаблению брэгговских отражений* [15, 16, 57, 61]. В первом случае модуляции интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей твердым раствором описываются коэффициентами α_i, зависящими от локального атомного порядка, и коэффициентам размерного эффекта β_i, связанными с различием в размерах атомов компонентов. Согласно теории

$$\alpha_i = 1 - P^i_A/X_i, \qquad (6)$$

$$\beta_i = \left(\frac{1}{\eta - 1}\right)\left[-\left(\frac{X_A}{X_B} + \alpha_i\right)\varepsilon^i_{AA} + \left(\frac{X_B}{X_A} + \alpha_i\right)\eta\varepsilon^i_{BB}\right], \qquad (7)$$

где

$$\eta = f_B/f_A; \qquad \varepsilon^i_{AA} = (r^i_{AA} - r_i)\, r_i; \qquad \varepsilon^i_{BB} = (r^i_{BB} - r_i)\, r_i;$$

P_A — вероятность нахождения атома A в i-той координационной сфере атома B; X_A — мольная доля компонента A; f_A и f_B — атомные факторы рассеяния компонентов A и B; r_i — среднее межатомное расстояние до i-того соседа, рассчитанное по параметрам решетки; r^i_{AA} — расстояние между двумя атомами A в i-той координационной сфере; r^i_{BB} — расстояние между двумя атомами B в i-той координационной сфере.

7. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ С ШИРОКИМ ИНТЕРВАЛОМ РАСТВОРИМОСТИ

7.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗЫ

Из всех промежуточных фаз, обладающих широкой областью твердых растворов, металлический характер наиболее ярко выражен у электронных фаз. Открытие и исследование этих фаз представляет исторический интерес, поэтому мы кратко на нем остановимся.

Примерно 60 лет назад, еще до использования рентгеноструктурного анализа для изучения таких фаз, как β-латунь в системах Cu — Al и Cu — Sn, Юм-Розери [62] указал на возможность того, что они имеют ту же кристаллическую структуру, что и β-латунь в системе Cu — Zn. Проведенные позже систематические исследования [139, 140] подтвердили справедливость этого предположения. То обстоятельство, что трем фазам с идентичной структурой β-латуни могут быть приписаны формулы CuZn, Cu_3Al и Cu_5Sn позволило Юм-Розери постулировать общее правило, согласно которому стабильность этих фаз некоторым образом связана с соотношением между числом валентных электронов и числом атомов, равным $^3/_2$. Следуя этому эмпирическому правилу, обнаружили много подобных аналогий в кристаллических структурах других промежуточных фаз, особенно в системах на основе меди, серебра и золота, что привело к признанию нового термина — электронных соединений. В настоящее время ясно, что в химическом смысле такие фазы не являются соединениями и что они могут существовать в довольно широком интервале составов. Поэтому их следовало бы, быть может, называть *электронными фазами*.

В системе Cu — Zn, которая в определенной степени является типичной среди систем на основе благородных металлов, имеется три характерных электронных фазы, известных под названием β-, γ- и ε-латуни. Хотя эти фазы имеют весьма широкие интервалы гомогенности, первоначально предполагалось, что области их стабильности в каждом случае связаны с характерным стехиометрическим соотношением атомов. Формулы β-, γ- и ε-латуни были приписаны составам CuZn, Cu_5Zn_8 и $CuZn_3$ соответственно. Из этих формул были получены значения отношений числа валентных электронов к числу атомов, равные 3/2; 21/13 и 7/4 (1,50; 1,62; 1,75), которые затем были широко признаны как характерные для максимальной стабильности электронных фаз, несмотря на то, что в некоторых случаях эти величины находились за пределами области стабильности известных электронных фаз.

Позже в работах Джонса [76—79] стабильность электронных фаз с помощью простой электронной теории металлов была связана с возможными взаимодействиями между поверхностью Ферми и зонами Бриллюэна, при этом особое значение придавалось влиянию таких взаимодействий на плотность состояний $N(E)$ на поверхности Ферми. Модификации латуни β, γ и ε имеют объемноцентрированную кубическую, сложную кубическую и гексагональную плотноупакованную структуру, соответственно. Можно показать, что в момент касания поверхностью Ферми свободных электронов основных граней соответствующих зон Бриллюэна эти зоны относительно заполнены. Значения e/a, соответствующие поверхности Ферми свободных электронов, составляют 1,48 для контакта между поверхностью Ферми и зоной Бриллюэна β-латуни, 1,54 для контакта между поверхностью Ферми и гранями {300} и {411} большой зоны γ-латуни и 1,75 для случая заполнения внутренней зоны ε-латуни. Эти значения отношений числа валентных электронов к числу атомов, полученные на основе модели зон Бриллюэна, очень близки к тем, которые сначала были получены исходя из химических формул (1,5; 1,62 и 1,48 и 1,75; 1,54 и 1,75).

Следует помнить, однако, что в обоих случаях указанные значения выведены с помощью определенных моделей, предварительно сформулированных для интерпретации стабильности электронных фаз. Сейчас понятно, что химические формулы неприменимы, а простые модели зон Бриллюэна имеют недостаток, связанный с уже упоминавшимся ограничением: приведенные выше значения e/a получены в предположении нулевой энергетической щели. Следовательно, как и при рассмотрении теории первичных растворов мы остаемся с двумя возможностями: 1) Энергетические щели на границах зон Бриллюэна относительно велики, а поверхности Ферми не являются сферическими, тогда устойчивость может быть качественно описана с помощью модели, представленной на рис. 6, *б*, из которой следует наличие связи между плотностью состояний и стабильностью фазы; 2) энергетические щели на границе зоны Бриллюэна меняются с изменением состава и являются небольшими в области электронных фаз, так что почти сферическая поверхность Ферми адекватно соответствует данной ситуации.

Экспериментальные определения формы поверхностей Ферми в сплавах почти еще довольно ограничены, но некоторые измере-

Таблица 2. Типичные электронные фазы на основе благородных металлов, цинка, кадмия и некоторых переходных элементов

Фазы с кубической симметрией			Фазы с гексагональной симметрией (г. ц. у.)	
Разупорядоченная о. ц. к. структура, $c/a = 1{,}36 \div 1{,}59$ β	Структура γ-латуни, $e/a = 1{,}51 \div 1{,}70$ γ	Структура β-Mn $e/a = 1{,}40 \div 1{,}54$ μ	$c/a = 1{,}633$, $e/a = 1{,}22 \div 1{,}83$ ξ	$c/a = 1{,}57$, $e/a = 1{,}65 \div 1{,}89$ ε
Cu—Be Cu—Zn Cu—Al Cu—Ga Cu—In Cu—Si Cu—Sn Mn—Zn Ag—Zn Ag—Cd Ag—Al Ag—In Au—Al	Cu—Zn Cu—Cd Cu—Hg Cu—Al Cu—Ga Cu—In Cu—Si Ch—Sn Ag—Li Ag—Zn Ag—Cd Ag—Hg Ag—In Au—Zn Au—Cd Au—Ga Au—In Mn—Zn Mn—In Fe—Zn Co—Zn Ni—Zn Ni—Cd Ni—Ga Ni—In Pd—Zn Pt—Zn Pt—Cd	Cu—Si Ag—Al Au—Al Co—Zn	Cu—Ga Cu—Si Cu—Ge Cu—As Cu—Sb Ag—Cd Ag—Hg Ag—Al Ag—Ga Ag—In Ag—Sn Ag—As Ag—Sb Au—Cd Au—Hg Au—In Au—Sn Mn—Zn	Cu—Zn Ag—Zn Ag—Cd Au—Zn Au—Cd Li—Zn Li—Cd

ния проделаны как для разбавленных, так и для концентрированных твердых растворов. Эти измерения показали, что поверхность Ферми отклоняется от сферической формы, но это отклонение несущественно [85, 97, 111]. Хотя многие детали все еще не ясны, тем не менее имеются бесспорные экспериментальные корреляции, свидетельствующие о важном значении фактора e/a для стабильности электронных фаз. На основе моделирования такой стабильности с учетом одной только электронной энергии можно полагать, что конкурирующим электронным фазам соответствует очень малая разница в энергиях (~1 кДж/моль) [97]. Перечень типичных электронных фаз и экспериментально установленные области их устойчивости приведены в табл. 2.

7.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗЫ С КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

На рис. 5, *б* показаны интервалы стабильности β-фаз. Разупорядоченные β-фазы стабильны только при высоких температурах; при охлаждении или закалке они обычно распадаются или же, как в системе Cu — Zn, в них происходит упорядочение. Во всех случаях область гомогенности неупорядоченных β-фаз

при понижении температуры уменьшается, вследствие чего фазовые области имеют характерную V-образную форму, показанную на рис. 15. Электронная структура β-фаз оказывается тесно связанной со структурой зоны Бриллюэна для о. ц. к. решетки, образованной 24 гранями {110}, составляющими ромбический додекаэдр. Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в приближении свободных электронов сферическая поверхность Ферми должна была бы касаться этих граней при $e/a = 1{,}48$ (см. рис. 6, *в*). Если бы границам зоны Бриллюэна соответствовал конечный по величине разрыв, то на кривой плотности состояний должен был бы появляться пик вблизи значения e/a, отвечающего соприкосновению поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна.

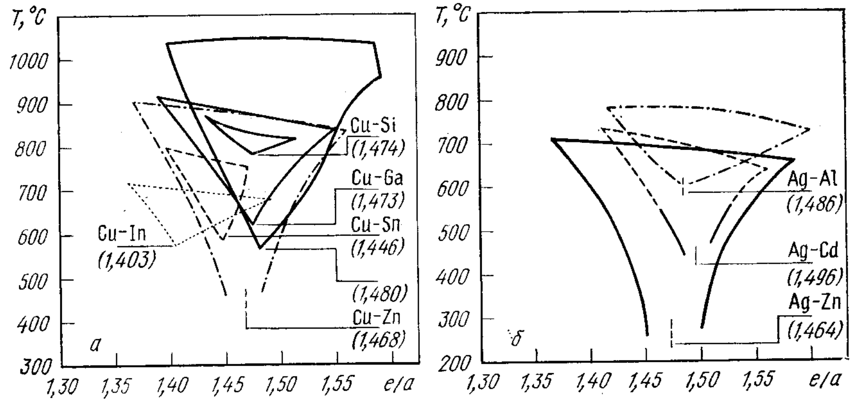


Рис. 15. Типичные V-образные фазовые области разупорядоченных фаз для сплавов на основе меди (*а*) и серебра (*б*) [56]

Такая возможность явилась основой теории образования и стабильности β-фаз [78, 79]. Однако, как указывалось выше, если считать, что величина разрыва на гранях зоны Бриллюэна составляет ~4,2 эВ, то расчетное положение пика на кривой плотности состояний отвечает относительно небольшим значениям e/a, не соответствующим действительным областям стабильности фазы. Тем более удивительно, что наиболее стабильные составы β-фаз, соответствующие эвтектоидным точкам в вершинах V-образной части фазовых областей на диаграммах состояния (см. рис. 15), очень близки к значениям электронной концентрации, следующим из модели свободных электронов.

Последние работы направлены, главным образом, на исследование таких свойств, как электронная теплоемкость или эффект де Гааза ван Альфена, которые можно более непосредственно связать с электронной структурой. Из этих работ следует, что величина разрыва на границе зоны Бриллюэна относительно мала (~3,5 эВ) и что контуры поверхности Ферми приближаются к сфере, характерной для свободных электронов. Однако стабиль-

ность β-фаз несомненно связана с общей электронной энергией, полученной интегрированием кривой плотности состояний от дна энергетической зоны до уровня Ферми, а не просто с некоторыми особыми условиями, такими как начальное касание поверхностью Ферми зоны Бриллюэна [97].

Область стабильности γ-фаз оказывается не связанной с каким-то единственным значением электронной концентрации (см. табл. 2), хотя казалось бы, что здесь должна быть существенная

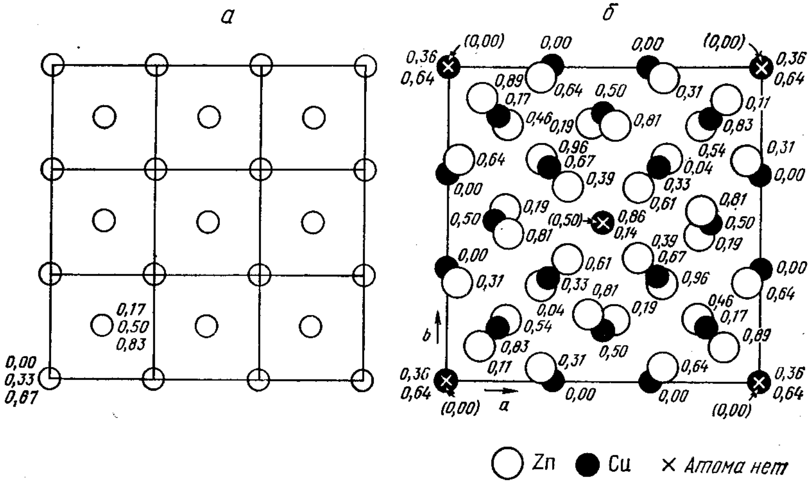


Рис. 16. Структура γ-латуни [7]:
а — плоское изображение (структура построена из 27 о. ц. к. ячеек, расположенных в трехмерном пространстве; расстояния до расположенных выше плоскостей указаны в масштабе больших ребер ячейки); *б* — структура γ-латуни, построенная из рис. 16, *а* путем сохранения положений угловых и центральных атомов и смещении остальных атомов

связь между стабильностью γ-фаз и степенью заполнения *большой зоны Бриллюэна* [76, 77, 80]. Известно, что γ-фазы имеют сложную о. ц. к. структуру, содержащую примерно 52 атома в элементарной ячейке (рис. 16). Эти фазы обычно упорядочены, атомы растворителя и атомы растворенного элемента занимают вполне определенные места. Электронная структура γ-фаз и некоторые их свойства описаны в обзорах [96, 97]. В общем, γ-фазы являются, как правило, хрупкими и поэтому не представляют большего интереса для металловедов. Однако с точки зрения развития электронной теории эти фазы представляют существенный исторический интерес, поскольку они были первыми фазами, образование которых связывалось с появлением пика на кривой плотности состояний, обусловленного контактом поверхности Ферми с зоной Бриллюэна.

Подобные вычисления показывают, что в действительности имеется два очень близко расположенных пика, соответствующих

малым энергетическим щелям порядка 1—2 эВ. Поэтому неудивительно, что поверхность Ферми, связанная с γ-фазой, оказывается почти сферической. Взаимодействие такой сферической поверхности Ферми с зоной Бриллюэна, которая сама похожа на сферу (зона огранена 48 гранями), должно приводить к быстрому уменьшению плотности состояний сразу же после контакта зоны с поверхностью Ферми. Это предположение нашло подтверждение при экспериментальных исследованиях электронной теплоемкости: коэффициент γ электронной теплоемкости быстро уменьшается при изменении состава сплава. Аналогичный эффект наблюдается в кубических μ-фазах, имеющих структуру β-Mn [97].

7.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗЫ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

За исключением сложных σ-, μ- и некоторых других фаз с кубической симметрией (см. например, [96]) все остальные электронные фазы имеют гексагональную плотноупакованную структуру. Эти фазы составляют наиболее многочисленную группу из всех промежуточных фаз на основе благородных металлов, их образование возможно в пределах интервала электронных концентраций от 1,32 до 2,00 за исключением узкой области от 1,89 до 1,93. Вместе с г. п. у. первичными твердыми растворами цинка и кадмия с благородными металлами (η-фазы) гексагональные плотноупакованные фазы обычно подразделяют на 3 группы в соответствии с электронной концентрацией, отношением осей и содержанием растворенного элемента и обозначают греческими буквами ξ, ε и η. В известных ε-фазах основным компонентом всегда является цинк или кадмий [96], а область их устойчивости простирается от $c/a = 1{,}65$ до $c/a = 1{,}89$ (см. табл. 2).

Стабильность гексагональных плотноупакованных фаз тоже тесно связана с заполнением электронами зоны Бриллюэна у ее поверхности. Зона Бриллюэна г. п. у. структуры для случая идеальной плотной упаковки показана на рис. 17. Эта зона ограничена 20 гранями, шесть из которых типа {10.0}, две — типа {00.2} и 12 — типа {10.1}. Энергетические разрывы исчезают на определенных линиях в гранях {00.1} (если только структура не является упорядоченной) и, следовательно, эти плоскости не являются частью энергетической зоны [80]. Однако грани {00.1} можно использовать вместе с гранями {10.1} для получения несколько меньшей зоны, как это описано Джонсом [80]. Многие из измеренных электронных свойств в г. п. у. структурах могут быть связаны с зоной Бриллюэна. Данные исследования эффекта де Гааза ван Альфена для чистых г. п. у. металлов, например, часто интерпретируют, используя уменьшенную зонную схему, а результаты измерений низкотемпературной теплоемкости обычно обсуждают с использованием полной зоны. Если убрать являющуюся частью полной зоны крышу над плоскостями {10.0}, образованную плоскостями {10.1}, полученная зона все еще будет

окружена энергетическими разрывами во всех направлениях, кроме линии пересечения плоскостей {10.1} и {10.0} (линия HL на рис. 17, *а*). Эта меньшая зона известна как *зона Джонса*, содержание электронов на атом в ней

$$e/a = 2 - {}^3/_4\,(a/c)^2\,[1 - {}^1/_4\,(a/c)^2]. \qquad (8)$$

Важность электронной концентрации e/a как основного параметра, определяющего свойства и поведение г. п. у. фаз, стала очевидной лишь тогда, когда была детально выявлена взаимосвязь

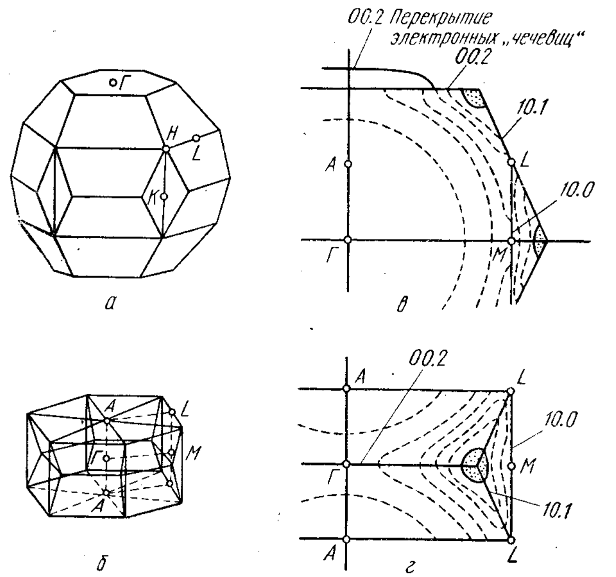


Рис. 17. Растянутая (*а*) и уменьшенная (*б*) схемы зоны Бриллюэна г. п. у. структуры и вероятные контуры поверхности Ферми в вертикальном сечении соответствующих зон Бриллюэна (*в г*). Затемненные области отвечают порам в чистом цинке (пора на рис. 17, *г* известна под названием части «монстра» [98]

между c/a и e/a. Если, например, в тройной системе e/a постоянна, то и c/a остается постоянным. Однако, если e/a может изменяться, то и c/a меняется в соответствии с ним. В бинарных системах изменения отношения осей всех известных ξ- и ε-фаз подчиняются общему правилу, как показано на рис. 18. Приведенные данные свидетельствуют о наличии прямой зависимости структурных параметров a и c от взаимодействия между поверхностью Ферми и зоной Бриллюэна (ПФЗБ — взаимодействие): если электронная концентрация возрастает, то вследствие контакта и перекрытия поверхности Ферми с разными семействами плоскостей зоны возникает искажение зоны Бриллюэна. Это в свою очередь приводит к изменению параметров решетки в реальном пространстве,

Первые модели электронной структуры г. п. у. фаз развивались главным образом на основании анализа изменения параметров решетки. Позже для исследования электронной структуры стали привлекать дополнительные экспериментальные методы для

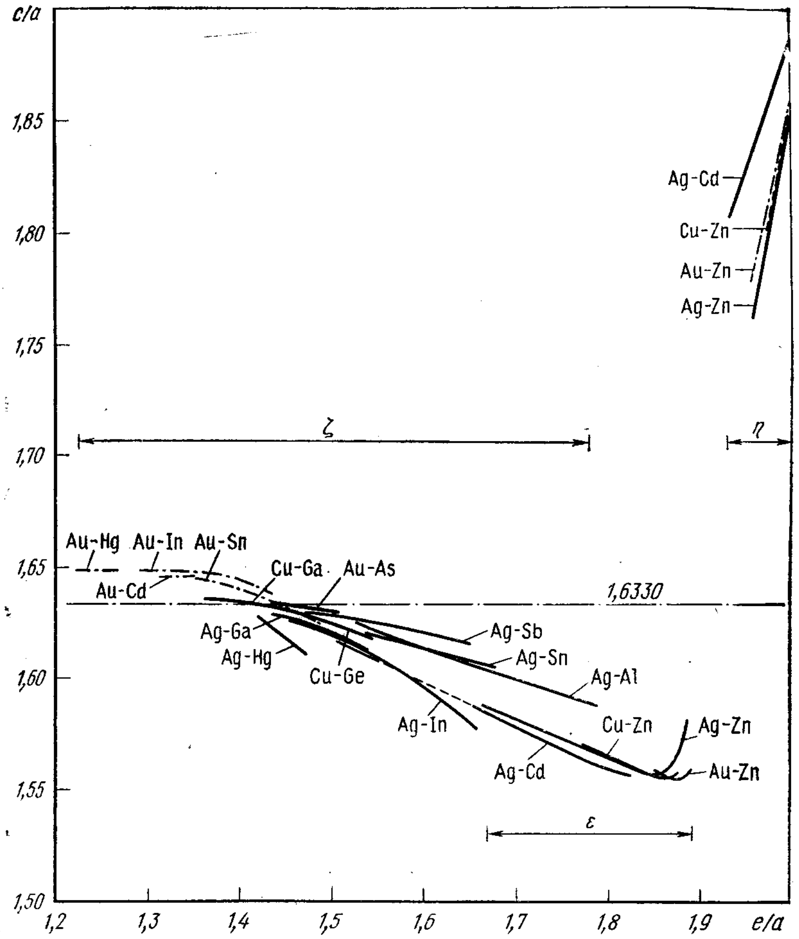


Рис. 18. Изменение отношений осей в зависимости от электронной концентрации в различных г. п. у. сплавах [97]

изучения электронной теплоемкости, сверхпроводимости, магнитной восприимчивости, термодинамической активности и аннигиляции позитронов.

Расстояние от центра до соответствующей плоскости зоны в k-пространстве может быть записано в виде

$$k_{10.0} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}, \quad k_{00.2} = \frac{2\pi}{c} \quad \text{и} \quad k_{10.1} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}\left(1 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2\right)^{1/2}. \qquad (9)$$

и, следовательно, зависит от отношения осей. В интервале значений $c/a > \sqrt{3}$ зонные плоскости {00.2} оказываются наиболее близко расположенными к центру, что приводит к последовательности $k_{00.2} < k_{10.0} < k_{10.1}$, которая является характеристикой всех η-фаз, где c/a превышает 1,75. Для всех ξ- и ε-фаз характерна последовательность $k_{10.0} < k_{00.2} < k_{10.1}$. Соответствующая зона Джонса содержит не более 1,75 электронов на атом. Следовательно, перекрытие электронов зоны Джонса и более высокоэнергетических зон можно ожидать лишь при относительно небольших значениях e/a.

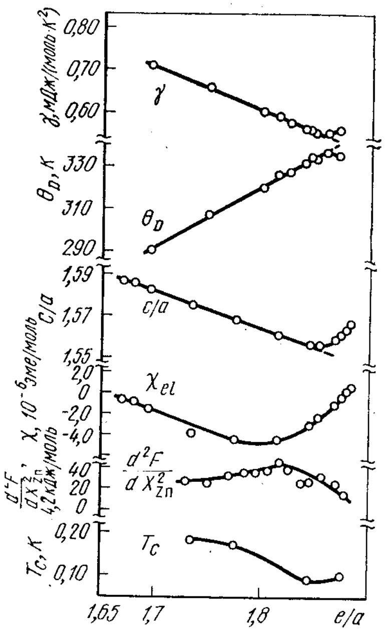


Рис. 19. Изменение различных физических свойств ε-фазы в сплаве Ag—Zn: коэффициента электронной теплоемкости γ, температуры Дебая θ_D, отношения осей c/a, магнитной восприимчивости, обусловленной электронами проводимости χ, второй производной свободной энергии по концентрации $(\partial^2F/\partial X^2_{Zn})$, температуры сверхпроводящего перехода T_c [97]

Анализ изменения параметров решетки в ξ-фазах на основе серебра, в которых c/a меняется от 1,58 до 1,63, дает веские основания полагать, что перекрытие поверхности Ферми с плоскостями зоны {10.0} происходит уже при концентрации 1,4 электрона на атом. Результаты исследований параметров решетки, коэффициента электронной теплоемкости, температуры Дебая, температуры сверхпроводящего перехода, магнитной восприимчивости и термодинамической активности [97] свидетельствуют о возможности перекрытия на зонных плоскостях {00.2} в интервале существования ε-фаз (рис. 19). В каждом конкретном случае полагалось, что начало перекрытия поверхности Ферми с зоной на плоскостях {00.2} происходит в области значений e/a, превышающих ~1,85 электронов на атом. Во всех таких исследованиях предполагается наличие взаимодействия ПФЗБ, которое должно бы проявляться и в соответствующем изменении плотности состояний при легировании.

Расчетные кривые плотности состояний в г. п. у. решетках в настоящее время имеются лишь для нескольких чистых металлов, таких как Mg, Zn или Be. Все эти металлы имеют по 2 валентных электрона на атом и характеризуются сравнительно одинаковыми особенностями на кривых плотности состояний. Положения пиков и последующий спад кривой имеет место во всех трех случаях

при более или менее одинаковой электронной концентрации несмотря на большую разницу в отношениях осей, атомных объемах и электронных взаимодействиях. На основании этого можно сделать вывод, что основные особенности кривых плотности состояний определяются взаимодействием ПФЗБ, в котором отношение e/a играет существенную роль. Отсюда следует, что кривая

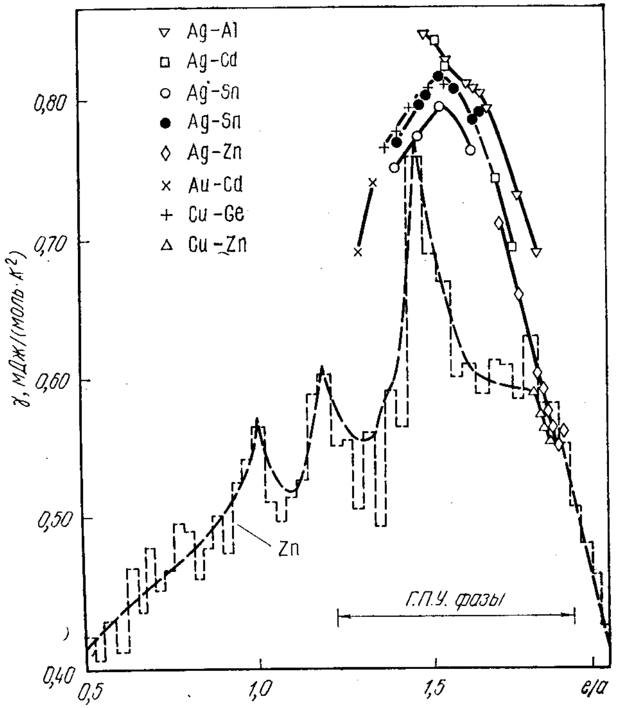


Рис. 20. Изменение коэффициента электронной теплоемкости γ в зависимости от электронной концентрации для г. п. у. сплавов Юм-Розери в сравнении с вычисленными значениями для чистого Zn [97]

плотности состояний для неупорядоченного г. п. у. сплава может иметь по существу те же самые характерные особенности. Это подтверждается экспериментами по измерению электронной теплоемкости, которая прямо пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми (рис. 20).

Из графика зависимости определенного экспериментально коэффициента γ от отношения e/a (рис. 20) следует, что независимо от типа растворителя и типа растворенного элемента все известные значения $\gamma_{\text{эксп}}$ в широком интервале концентраций подчиняются простой одинаковой общей закономерности; при небольших значениях e/a очевидна тенденция к увеличению γ, затем

наблюдается широкий максимум, соответствующий ~1,5 электронов на атом с последующим уменьшением γ в области больших значений e/a. Теоретическая кривая плотности состояний для чистого Zn, представленная на том же рисунке, дает возможность провести непосредственно сравнение соответствующих расчетных и экспериментальных данных. Видно, что положения большого пика на теоретической и экспериментальной кривых совпадают достаточно хорошо.

Ясно, что большой пик на кривых N (E) в г. п. у. металлах несомненно обусловлен совместным влиянием контактов и перекрытий на большом количестве зонных плоскостей. Расстояние от центра до плоскостей {10.1} довольно слабо зависит от отношений осей [см. уравнение (9)]. Следовательно, появления большого пика можно ожидать при близких значениях e/a в большинстве г. п. у. структур. Как только происходит контакт с плоскостями {10.1}, дополнительные электроны будут перераспределяться в оставшихся незаполненными областях зоны Бриллюэна до тех пор, пока не станет возможным перекрытие поверхности Ферми с зоной на плоскостях {10.1} или {00.2}.

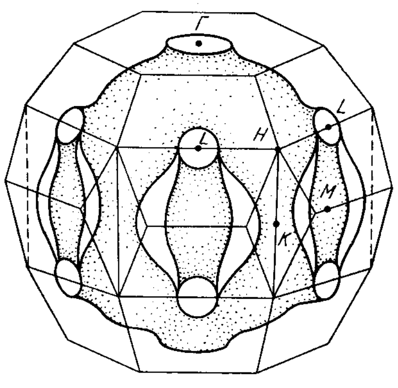


Рис. 21. Вероятная топография поверхности Ферми для г. п. у. электронных фаз Юм-Розери. Здесь предполагается наличие касания 101 и перекрытия 100 [97]

Таким образом до тех пор пока не будет достигнуто достаточно большое значение e/a, должно иметь место прогрессирующее снижение кривой N (E), что и следует из рис. 20. Исходя из приведенных выше соображений, можно представить вероятную топографию поверхности Ферми для типичных г. п. у. фаз Юм-Розери, похожую на показанную на рис. 21. Недавние исследования поверхности Ферми ξ-фазы в сплавах Cu—Ge методом аннигиляции позитронов [85, 128] полностью согласуются с результатами, следующими из данных изучения электронной теплоемкости и полученных ранее данных измерения параметров решетки и отношения осей. Из-за контактов и перекрытий, которые, вероятно, происходят во всех г. п. у. фазах, эта группа сплавов действительно представляет собой наиболее заманчивую сферу применения методов позитронной аннигиляции. Впервые открывается возможность получить прямые доказательства применимости к разупорядоченным электронным фазам представлений о поверхности Ферми в точном сооответствии с многочисленными более ранними предсказаниями, основанными на косвенных данных.

7.4. ФАЗЫ ЛАВЕСА

Важная группа родственных промежуточных фаз образуется при сплавлении элементов, атомные радиусы которых d_{AA} и d_{BB} относятся приблизительно как 1,2 : 1. Если исходить из геометрии решетки, то d_{AA}/d_{BB} должно быть равно точно 1,225, однако известно много примеров промежуточных фаз этого типа с отношением атомных диаметров, изменяющихся от 1,1 до ~1,6. Большинство оригинальных работ, посвященных исследованию таких фаз, были выполнены Лавесом и его сотрудниками, поэтому эти фазы часто называют *фазами Лавеса* (см. гл. 9).

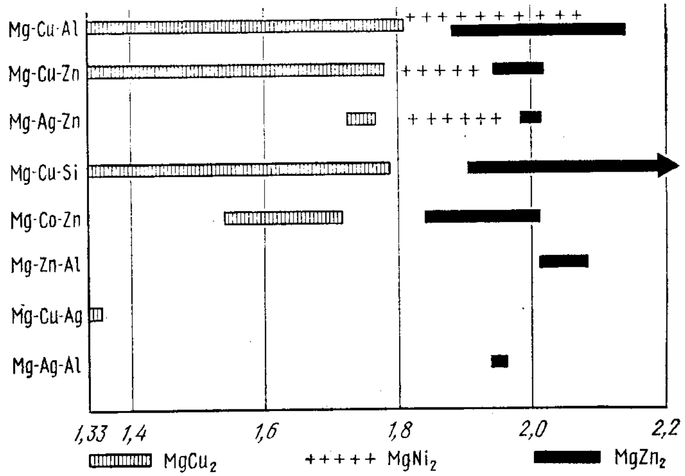


Рис. 22. Области гомогенности некоторых тройных сплавов на основе магния, обладающих типичными структурами фаз Лавеса, выраженные в единицах электронной концентрации [87, 94]

Фазы Лавеса являются плотноупакованными, имеют примерную формулу AB_2 и кристаллизуются с образованием решетки одного из трех следующих структурных типов: 1) структуры C_{14}, типичным представителем которых является фаза $MgZn_2$ с гексагональной структурой с чередованием плотноупакованных атомных плоскостей в последовательности АВАВАВ и т. д.; 2) структуры C_{15}, типичным представителем этой структуры является фаза $MgCu_2$ с кубической решеткой со следующей последовательностью плоскостей АВСАВСАВС и т. д.; 3) структуры C_{16}, типичный представитель — фаза $MgNi_2$, гексагональная с последовательностью атомных плоскостей АВАСАВАС и т. д.

Основная причина существования фаз Лавеса оказывается геометрической по своей природе — стремление заполнить пространство наиболее удобным образом. Однако в пределах данного интервала атомных диаметров, удовлетворяющих условию заполнения пространства, стабильность той или иной модификации

часто определяется электронной структурой. Наиболее ярким свидетельством этого могут служить сплавы магния [86, 87]. Экспериментальные данные о трех модификациях, имеющихся в некоторых тройных системах на основе магния, представлены на рис. 22, где интервалы гомогенности разных фаз показаны в электронных концентрациях.

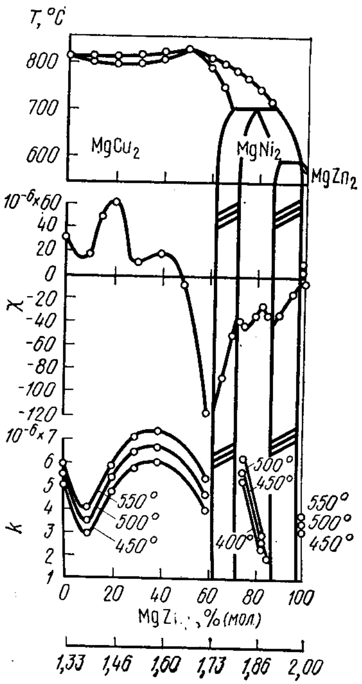


Рис. 23. Изменение растворимости водорода и магнитной восприимчивости в зависимости от электронной концентрации в квазибинарной системе $MgCu_2$—$MgZn_2$ [84, 94]

Из экспериментов Витте, проведенных в предположении, что границы существования типичных фаз Лавеса со стороны составов с большими значениями электронной концентрации соответствуют почти одинаковым значениям *e/a*, следует, что область гомогенности фаз с определенной структурой определяется соответствующей зоной Бриллюэна. Результаты исследования магнитной восприимчивости и растворимости водорода в некоторых сплавах в области псевдобинарных разрезов $MgCu_2$ — $MgZn_2$, $MgNi_2$ — $MgZn_2$, $MgCu_2$—$MgAl_2$ и $MgZn_2$—$MgAl_2$ подтверждают это предположение. Изменения магнитной восприимчивости в псевдобинарной системе $MgCu_2$—$MgZn_2$ показано на рис. 23. Вероятно, эти изменения можно объяснить в рамках представлений о взаимодействии поверхности Ферми и зоны Бриллюэна [84]; при этом спад восприимчивости, предшествующий предельному значению растворимости в твердом состоянии, указывает на спад в плотности состояний.

Результаты измерения электронной теплоемкости, которая может быть связана с плотностью состояний на поверхности Ферми, дают дополнительные доказательства той важной роли, которую играет электронный фактор в фазах Лавеса. Исследования изменения коэффициента электронной теплоемкости γ псевдобинарных систем $MgCu_2$ с поливалентными металлами типа Zn, Al и Si показали, что перед фазовой границей, отделяющей область со структурой $MgCu_2$ от двухфазной области, происходит резкое уменьшение плотности состояний. Возможное объяснение наблюдаемого явления состоит в том, что соответствующая зона Бриллюэна оказывается заполненной электронами. В этом отношении данные по электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости, показанные на рис. 23, весьма подобны [124].

7.5. ФАЗЫ С БОЛЬШОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Наличие широкой области твердых растворов характерно и для ряда промежуточных фаз, образованных переходными металлами. Их часто обозначают различными греческими или латинскими буквами: σ, μ, δ, χ, P или *R*. Подробнее с этим можно познакомиться в работах [103, 129], читателю следует также обра-

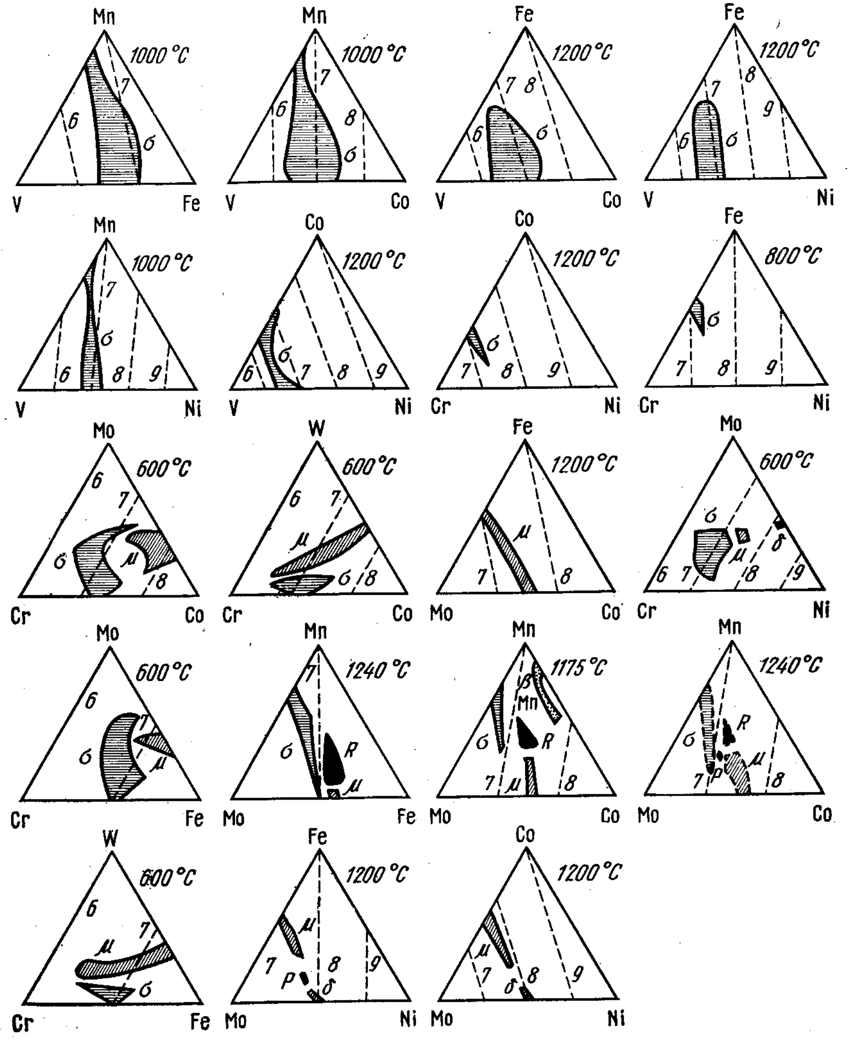


Рис. 24. Изотермические сечения тройных фазовых диаграмм переходных элементов, на которых указаны области существования фаз с широкими интервалами растворимости в твердом состоянии. Штриховыми линиями показаны значения средних групповых чисел

титься в главе 9, в которой отдельно рассмотрены интерметаллиды.

Особенно большое внимание уделяется σ-фазе, которая имеет тетрагональную решетку с соотношением осей $c/a \approx 0{,}52$ с 30 атомами в элементарной ячейке, поскольку образование этой фазы неблагоприятным образом сказывается на механических свойствах некоторых сталей. Например, в системе Fe—Cr σ-фаза выделяется из ферритной матрицы и вызывает охрупчивание, а в более сложных сталях, таких как Fe—Cr—Mn σ-фазы могут выделяться и из аустенитной фазы.

Исследования методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов показали, что многие из перечисленных выше фаз структурно связаны друг с другом, так как могут быть сформированы из очень похожих слоев. Поэтому важную роль в их стабильности, несомненно, играет характер атомной упаковки. В то же время изучение областей стабильности, особенно в тройных системах, свидетельствует о том, что контуры областей существования этих фаз часто связаны со значением среднего группового числа (СГЧ). В связи с этим было высказано много соображений относительно электронной природы стабильности этих фаз и возможном сходстве с электронными фазами благородных металлов.

На рис. 24 показаны соотношения между тройными фазами в 19 тройных системах при различных температурах [104]. Здесь четко прослеживается взаимосвязь между СГЧ и контурами областей σ-фазы. Однако следует помнить, что поскольку в электронную концентрацию этих фаз вносят вклад *d*-электроны, и поскольку *d*-оболочки заполнены не полностью, детали возможных электронных взаимодействий довольно сложны и совсем не обязательно полностью связаны исключительно лишь с некоторыми простыми эффектами взаимодействия зоны Бриллюэна и поверхности Ферми. Например, некоторые из сил связи могут быть сильно направленными или же более заметную роль, чем электроны, могут играть «вакансии *d*-оболочки».

8. ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Результаты измерения точных значений параметров решетки твердых растворов привели к понижению ряда факторов, определяющих их стабильность и свойства. После появления более шестидесяти лет назад порошкового метода Дебая—Шеррера, интерес к исследованиям параметров решетки развивался в трех направлениях: 1) прецизионные измерения параметров решетки для изучения систематического структурного сходства между родственными фазами в сплавах; 2) исследование взаимосвязи между параметрами решетки, составом, электронной структурой, локальным порядком, размерными эффектами, магнитными и многими другими свойствами твердых растворов; 3) использование

методов измерения параметров решетки как инструмента определения фазовых границ в сплавах.

Подробные исследования изменений параметров решетки в областях существования индивидуальных фаз начались еще в 30-х годах. Эти измерения были выполнены главным образом в граничных твердых растворах и лишь в нескольких промежуточных фазах [1]. На сегодняшний день имеется большой объем подобных данных [110, 111] и их число быстро растет. В разд. 7.3 уже отмечалось важное значение характера изменения параметров решетки г. п. у. электронных фаз в связи с их электронной структурой. Ниже будут обсуждаться некоторые дополнительные аспекты этой проблемы.

8.1. ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ ПЕРВИЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В работах [54, 108] обсуждалась проблема деформации решетки первичных твердых растворов на основе *одновалентных благородных металлов*. На рис. 25 и 26 показаны соотношения между степенью деформации решетки и валентностью растворенного элемента в бинарных системах на основе одних и тех же растворителей — меди, серебра и золота [108]. Видно, что при образовании твердых растворов важную роль играет разница в валентностях элементов, однако здесь имеются и отклонения от общей закономерности, которые пока еще не нашли объяснения. Для того, чтобы точнее оценить роль разницы в валентностях компонентов, Рейнор [113] попытался исключить вклад размерного фактора, полагая, что в определенных твердых растворах эффекты, связанные с электронной концентрацией и с размерным фактором, аддитивны и поэтому их можно анализировать раздельно. Анализ Рейнора основан на предположении о применимости линейного закона Вегарда к атомным размерам, определяемым по кратчайшим расстояниям между атомами, поэтому правомерность такого подхода вызывает некоторые сомнения [96].

Тем не менее подробный анализ данных для большого количества твердых растворов показал, что если вычесть предполагаемый размерный вклад, то оставшееся изменение параметра решетки оказывается пропорциональным $(V_{SU} - V_{SV})^2$, если растворенный элемент (SU) и растворитель (SV) принадлежат к одному периоду, и $(V_{SU} - V_{SV})^2 + (V_{SU} - V_{SV})$, если растворенный элемент и растворитель из разных периодов. Позже была получена более общая закономерность, пригодная для большого числа систем [112], в которой поправка на размерный фактор $\overline{D}$ определялась из соотношения вида $a = f\overline{D} + k$, где a — параметр решетки; $\overline{D}$ — средний атомный диаметр, вычисленный из линейного соотношения между начальными атомными диаметрами, соответствующими координационному числу, равному 12; f и k —

[1] Обзор некоторых из результатов измерений представлен в работе [95].

константы. Если дополнительно предположить, что при сплавлении с благородными металлами Ga, Ge, Sn, As, Sb и Bi отдают только по два электрона в общую концентрацию электронов проводимости, то еще 15 систем будут подчиняться этой общей закономерности.

Исследования, проводившиеся на бинарных системах, были распространены на *тройные системы*, при этом было обнаружено, что параметр решетки тройного сплава часто может быть вычислен с помощью правила аддитивности по соответствующим данным для двойных систем. На рис. 27 показан пример такой линейной зависимости параметра решетки от состава тройного сплава Cu—Al—In. В работе [3] показано, что увеличение параметра решетки меди при добавлении цинка и галлия или цинка и германия в соответствующих тройных системах происходит аддитивно. Аналогичные результаты наблюдали и при добавлении к меди галлия и германия.

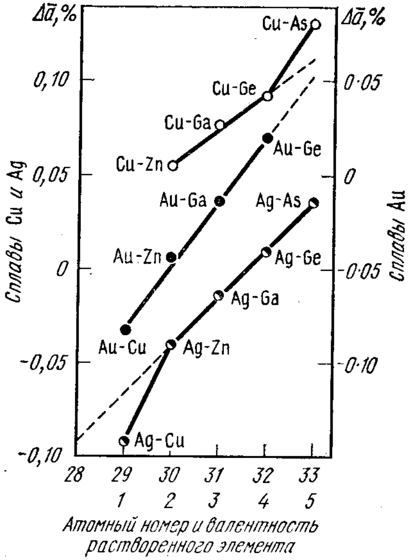


Рис. 25. Среднее изменение параметра решетки на 1 % (ат.) растворенного компонента Δā в твердых растворах Cu, Ag и Au с Zn, Ga, Ge и As в зависимости от валентности растворенного элемента [108, 110]

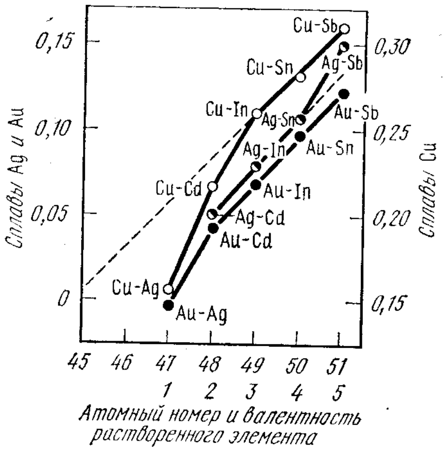


Рис. 26. Среднее изменение параметра решетки на 1 % (ат.) растворенного компонента Δā в твердых растворах Cu, Ag и Au с Ag, Cd, In, Sn и Sb в зависимости от валентности растворенного элемента [108, 110]

Аддитивный характер изменения параметра решетки дает основание полагать, что в простых тройных твердых растворах отсутствует заметное взаимодействие между легирующими элементами, по крайней мере в разбавленных растворах, где атомы меди достаточно эффективно предохраняют атомы расторенных элементов от контакта друг с другом. Даже в системе Ag—Mg—Sb несмотря на значительные электрохимические различия между магнием и сурьмой все еще наблюдается строго аддитивное изменение параметра решетки [59], хотя казалось бы, что тенденция к образованию соединения Mg_3Sb_2 должна способствовать образованию кластеров из атомов магния и сурьмы и приводить к сжатию решетки. Однако в случае, когда магний и кремний растворены в решетке алюминия, то, действительно, происходит сжатие решетки, что указывает на проявление электрохимических взаимодействий [58].

Результаты исследований влияния лития, магния, кремния, меди, цинка, германия и серебра на параметры решетки твердого раствора каждого из этих элементов в *алюминии* представлены на рис. 28. Из приведенных зависимостей видно, что в сплавах со всеми элементами за исключением серебра, которое практически не влияет на параметр решетки твердого раствора, параметр решетки алюминия увеличивается при растворении магния и германия и уменьшается в случае лития, кремния, меди и цинка. Алюминий является примером трехвалентного растворителя с гранецентрированной кубической структурой. В первой зоне Бриллюэна может находиться только два электрона на атом и поэтому она должна перекрываться поверхностью Ферми, однако было показано [52, 53], что различные части поверхности Ферми как в пределах, так и за пределами зоны Бриллюэна, составленные вместе, похожи на сферу, характерную для свободных электронов. Следовательно, хотя перекрытие в алюминии и существует, его влияние на параметры решетки может быть весьма незначительными.

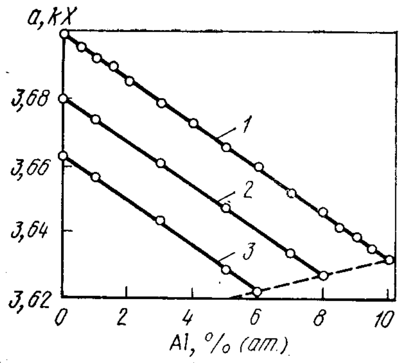


Рис. 27. Изменение параметра решетки α-твердых растворов в сплавах Cu—Al—In для сплавов с постоянным содержанием меди [95, 125]:
1 — *e*/*a* = 1,20, 90 % (ат.) Cu; *2* — *e*/*a* = 1,16; 92 % (ат.) Cu; *3* — *e*/*a* = 1,12, 94 % (ат.) Cu

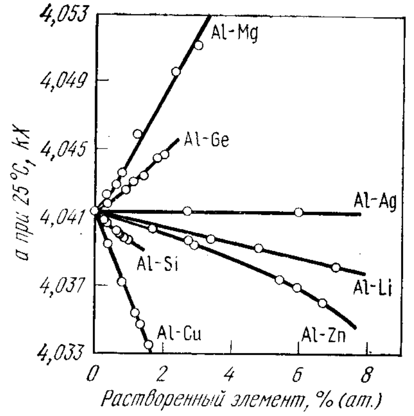


Рис. 28. Кривые зависимости параметра решетки от состава твердых растворов на основе алюминия [5, 95]

Экстраполированные значения кажущегося атомного диаметра (см. 6.1) различных элементов, растворенных в алюминии, зависят от ряда факторов, таких как относительный объем, приходящийся на один валентный электрон в кристаллах растворителя и растворенного элемента, относительные радиусы ионов и относительная разница в электрохимическом сродстве [5].

В работе [70] исследовано изменение параметров решетки в системе магний—кадмий при температурах, которым соответствует неограниченная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии (см. рис. 1). При сплавлении магния с кадмием никаких изменений в номинальной электронной концентрации не происходит, так как оба элемента двухвалентные. Но при добавлении кадмия к магнию при небольшом количестве кадмия происходит уменьшение параметра a решетки и лишь очень незначительное увеличение отношения осей c/a, поскольку параметр c решетки уменьшается почти с той же скоростью, что и a. Если добавлять магний к кадмию (противоположная сторона фазовой диаграммы), то и a, и c снижаются, но c снижается быстрее, что приводит к быстрому уменьшению c/a. Наличие по меньшей мере двух электронов на атом в этой системе означает перекрытие первой зоны Бриллюэна с поверхностью Ферми (см. рис. 117), так как сплавы электропроводны. В настоящее время из прямых измерений поверхности Ферми известно, что и в чистом кадмии, и в чистом магнии перекрытие происходит по горизонтальным и вертикальным семействам плоскостей зон Бриллюэна, и хотя степень перекрытий в обоих случаях различна, их природа одинакова. Поэтому вопрос о соотношении между перекрытием зоны Бриллюэна поверхностью Ферми и тенденциями изменения параметров решетки и отношения осей в системе Mg—Cd пока остается открытым.

Аналогичным образом из-за сложности ситуации интерпретация изменения параметров решетки в сплавах переходных элементов может быть сопряжена со значительными трудностями. Внутренние d-оболочки этих элементов заполнены не полностью и известно, что электроны этих оболочек могут вносить вклад как в образование связей, так и в проводимость.

Влияние растворения переходных элементов второго длинного периода (циркония, ниобия, молибдена, родия и палладия) на изменение параметров гексагональной плотноупакованной решетки рутения исследовано в работе [55]. Во всех случаях при образовании твердого раствора параметр c и отношение осей c/a увеличивалось, причем это увеличение при введении одинакового количества каждого из растворенных элементов возрастало в последовательности цирконий → ниобий → молибден → палладий → родий. Параметр a уменьшается при добавлении циркония и родия и увеличивается при введении палладия, ниобия и молибдена. Отношение осей c/a (1,5824) в решетке рутения значительно меньше идеального значения, а расстояние между атомом и его

ближайшим соседом в базисной плоскости больше соответствующего расстояния в двух соседних плоскостях. Наблюдаемые изменения параметров решетки были объяснены разницей в размерах атомов компонентов, определенных по минимальному расстоянию между атомами в чистых элементах, а также возможным направленным изменением формы электронного облака циркония, которое может происходить при сплавлении элементов.

8.2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ РЕШЕТКИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Анализ данных об изменении параметров решетки от состава в сплавах переходных металлов показывает [110], что на кривых изменения параметров решетки имеются отклонения, которым соответствуют отклонения на кривых зависимости магнитных свойств от состава сплава. Магнитные свойства в металлах и сплавах зависят от расположения атомов в кристаллической структуре и расстояний между ними и поэтому можно ожидать, что такие изменения магнитных свойств, как например, переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, связаны с некоторыми изменениями параметров решетки и размера элементарной ячейки.

Переходы из ферромагнитного в парамагнитное состояние (Ф—П) и из антиферромагнитного в парамагнитное (А—П) являются *переходами второго рода*, в процессе которых при охлаждении ниже температуры перехода T_c постепенно происходит упорядочение в ориентации спинов. Такие переходы обычно сопровождаются резкими изменениями наклона кривых температурной зависимости параметров решетки, так что производная da/dT терпит разрыв при T_c [141]. Переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (Ф—А), с другой стороны, является переходом первого рода, характеризующимся дискретным изменением ориентации спинов электронов и разрывом на кривой зависимости параметров решетки от температуры [141]. Фазовые переходы второго рода Ф—П и А—П строго обратимы, в то время как фазовые переходы первого рода сопровождаются характерным температурным гистерезисом вблизи температуры перехода.

На рис. 29, *а* в качестве примера показано изменение параметров решетки твердого раствора Mn—Sn, сопровождающее Ф—П переход. В случае фазовых переходов первого рода дискретное изменение параметров решетки в точке Кюри может быть связано также со смещением различных типов атомов в структуре, так что в этих случаях наблюдаемое резкое изменение параметров решетки может быть следствием двух одновременно протекающих процессов. Согласно [118] фазовый переход первого рода в точке Кюри сопровождается переходом в междоузлия ~10 % атомов марганца. На рис. 29, *б* показан общий характер реального изменения параметров решетки с температурой в системе Mn—Bi.

На температурной зависимости параметра решетки чистого Ni при Ф—П переходе обнаружена определенная аномалия, однако никакой заметной аномалии в наклоне кривой зависимости параметра решетки от состава никелевых сплавов при составах, где

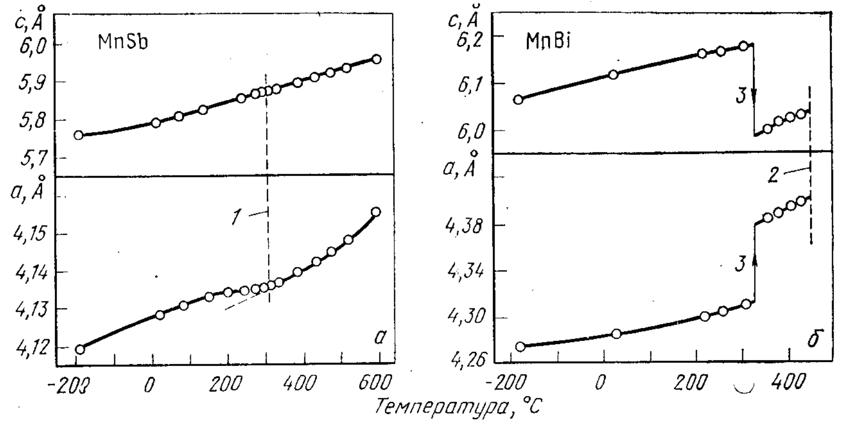


Рис. 29. Температурная зависимость параметров решетки соединений MgSb (*а*) и MgBi (*а*), имеющих структуру типа $B8_1$ [110, 141]:
1 — температура магнитного перехода; *2* — температура распада; *3* — нагрев

должен был бы быть переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, не наблюдается [110]. Только в сплаве никеля с 35 % меди имеется слабое изменение в наклоне кривой при Ф—П переходе. Указанный состав соответствует сплаву, точка Кюри которого находится при комнатной температуре.

9. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ

Помимо образования кластеров или упорядочения атомов в решетке твердого раствора, которое приводит к отклонению от неупорядоченного состояния, в твердых растворах могут быть различные несовершенства. Их можно разделить на три общих типа: точечные, линейные и поверхностные в соответствии с тем, являются ли они вакансиями или внедренными атомами; различного типа дислокациями; дефектами упаковки или малоугловыми границами. Природа дислокаций, их взаимодействие и свойства будут подробно рассмотрены в главе 21. Ниже мы кратко остановимся на некоторых аспектах вакансий в твердых растворах и обсудим различные типы нарушений атомной упаковки.

С точки зрения энергетических аспектов наличие вакантных узлов в кристаллической решетке твердых растворов может повышать их стабильность, поскольку при этом меняется энтропия, энергия упругих напряжений и энергия свободных электронов. Вакансии можно вводить закалкой сплава от более высоких

температур, где их равновесная концентрация благодаря энтропийному фактору больше, чем при низких температурах. Концентрацию вакансий можно увеличить с помощью различных видов облучения, пластической деформации или легирования. Расчет энергии, связанной с образованием вакансий или межузельных атомов в твердых растворах конечной концентрации, представляет некоторые трудности (см. например, [19, 41, 45, 93]). Подробно этот вопрос рассмотрен в главе 20.

9.1. ВАКАНСИИ И ВАКАНТНЫЕ УЗЛЫ В СТРУКТУРАХ СПЛАВОВ

С точки зрения теории сплавов считается, что вакансии в процессе легирования возникают при определенных условиях, когда число электронов на атом остается неизменным или уменьшается. Свидетельством тому могут служить граничные твердые растворы или электронные фазы с дефектами решетки. При увеличении или уменьшении количества растворенных атомов может происходить изменение числа атомов в элементарной ячейке, вследствие чего в решетке появляются вакантные узлы. Считается, что этот процесс обусловлен стремлением системы к поддержанию оптимальной энергии электронов. Такая совокупность вакансий, обусловленных не температурой, а составом сплава, называется *концентрационными вакансиями*.

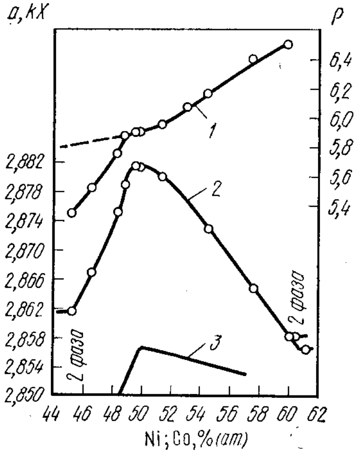


Рис. 30. Зависимость параметра решетки *а* и плотности ρ от состава фазы β-AlNi (*1* и *2*) и параметра решетки от состава фазы β-AlCo (*3*) [110]

Впервые это явление было изучено Брэдли и Тейлором [17, 130] на сплавах Ni—Al и Липсоном и Тейлором [91] на некоторых тройных сплавах на основе системы Ni—Al. Если предположить, что никель, как переходный металл, имеет нулевую или близкую к нулевой валентность, то сплав Ni—Al можно рассматривать как электронную фазу, аналогичную β-латуни. При эквивалентном соотношении компонентов эта фаза обладает упорядоченной структурой типа CsCl, в которой атомы одного сорта, например, атомы никеля, занимают положения в центре куба, а атомы другого сорта — алюминия — находятся в его вершинах. Диаметр атома никеля меньше диаметра атома алюминия, поэтому при содержании никеля >50 % параметр решетки уменьшается, как и следовало ожидать, а плотность возрастает. Однако если содержание алюминия >50 %, наблюдается аномальное поведение, так как параметр решетки фазы Ni—Al не возрастает,

а уменьшается. При этом плотность сплава уменьшается гораздо быстрее, чем можно было бы ожидать, полагая, что происходит замещение атомов никеля атомами алюминия. Указанные изменения представлены на рис. 30, где приведены также данные для системы Co—Al.

Наблюдаемые аномалии можно было бы объяснить, считая, что в сплавах, богатых алюминием, на одну элементарную ячейку в среднем приходится меньше двух атомов и что некоторые узлы решетки остаются незаполненными, образуя таким образом вакансии [17]. На богатой никелем стороне избыточные атомы никеля обычным образом замещают атомы алюминия в его подрешетке. В сплавах, богатых алюминием, все происходит иначе: алюминий не замещает атомы никеля в его подрешетке; вместо этого атомы никеля исчезают из никелевой подрешетки, оставляя вакантными узлы никелевой подрешетки. Например, в сплаве с 45 % Ni 18 % мест атомов Ni вакантны, а все узлы подрешетки алюминия заполнены атомами алюминия. Таким образом, число электронов в элементарной ячейке поддерживается неизменным и равным ~ 3, что соответствует характерному для структур β-латуни отношению $e/a = 3/2$.

В некоторых других исследованиях было показано, что после закалки сплава стехиометрического состава β-NiAl от высокой температуры (в отличие от медленного охлаждения) сплав характеризуется высокой концентрацией *термических вакансий;* одно из последних значений этой величины составляет 1,08 % вакансий при 1600 °C. Это много больше значений концентрации термических вакансий, обнаруженных в других металлах и сплавах даже при предплавильных температурах. Это значение настолько велико, что при охлаждении вакансии должны выделяться, образуя совокупность пор, видимых с помощью электронного микроскопа [37]. Эквивалентный сплав NiAl, содержащий такие вакансии, находящиеся только в подрешетке никеля, должен содержать и дефекты замещения — т. е. некоторые атомы никеля в подрешетке алюминия, называемые также антиструктурными атомами никеля. Для того, чтобы сохранялся общий химический состав сплава, образование двух вакансий должно сопровождаться появлением одного дефекта замещения. Такую тройку связанных дефектов теперь называют тройным дефектом.

Заключение относительно зависимости концентрационных вакансий от электронной концентрации было подвергнуто критике на том основании, что возникновение таких вакансий можно объяснить в рамках представлений о размерных эффектах. Поскольку в элементарной ячейке сплава NiAl имеется лишь один атом алюминия, то при увеличении концентрации алюминия >50 % образование вакансий, по-видимому, происходит вследствие того, что избыточные большие атомы алюминия не могут разместиться в узлах подрешетки маленьких атомов никеля. Если проанализировать поведение сплава Ni—Al при введении в него третьего

компонента, то можно сделать выбор между интерпретацией, основанной на электронной структуре, и интерпретацией, исходящей из размерных эффектов.

Согласно теории, основанной на размерном факторе, вакансии должны появляться тогда, когда количество атомов алюминия в элементарной ячейке превысит единицу, а в соответствии с электронной теорией для этого необходимо превышение определенного значения электронной концентрации, равного $\sim 1,5$. В тройных системах Fe—Ni—Al и Cu—Ni—Al общая форма области существования фазы на диаграмме тройного сплава на основе системы Ni—Al попадает в такой концентрационный интервал, из которого следует, что основным фактором, определяющим стабильность фазы, является скорее электронная концентрация, а не размеры атомов [91].

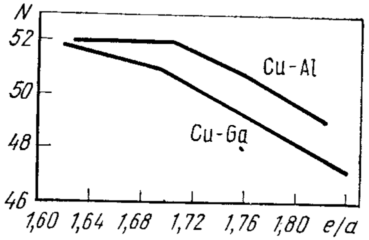


Рис. 31. Количество атомов N в элементарной ячейке γ-латуней в системах Cu—Ga и Cu—Al в зависимости от электронной концентрации e/a [72]

Возможности интерпретации изменений параметров решетки и плотности сплавов на основе Ni—Al ограничены необходимостью делать допущение, что никель как переходный металл имеет нулевую валентность, чтобы указанную фазу можно было считать электронной фазой типа 3/2. Однако образование концентрационных вакансий в элементарной ячейке было обнаружено при исследованиях и γ-латуней [72], и первичных твердых растворов Al—Zn [35, 36], в которых нет никаких переходных металлов, а валентность элементов, участвующих в образовании твердых растворов, имеет более определенные значения.

Структуры γ-латуней исследовались в двух конкретных бинарных системах — Cu—Al и Cu—Ga [72]. В первой из них изучение параметров решетки и плотности сплавов показывает, что при увеличении содержания алюминия до $\sim 35,5$ % (ат.) число атомов в элементарной ячейке остается неизменным, равным ~ 52, а при дальнейшем увеличении содержания алюминия оно постепенно уменьшается. Аналогичные изменения в γ-латуни системы Cu—Ga происходят при $\sim 34,5$ % (ат.) Ga. Соответствующие кривые для систем Cu—Al и Cu—Ga приведены на рис. 31. Образование вакансий в γ-латунях было объяснено Юм-Розери [72] в рамках представлений о зоне Бриллюэна γ-латуней в предположении, что как в нормальной, так и в дефектной структуре имеется не более 87—88 электронов в элементарной ячейке, чтобы электронная концентрация превышала величину, равную 1,68—1,70. Оказывается, что структура высокотемпературной δ-фазы в системе Cu—Zn сходна с дефектной структурой γ-латуней: она имеет большое количество дефектов решетки и вакантных

мест. Другие концентрационные вакансии в сплавах типа латуней обсуждаются в работе [106].

Образование дефектов решетки, включающих вакансии и избыточные атомы в промежуточных фазах, вероятно, происходит гораздо чаще, чем это предполагалось ранее. Например, в промежуточных фазах, кристаллизующихся с образованием структур, близких к структуре Ni—As, основная структура, соответствующая формуле AB, постепенно изменяется при изменении состава в направлении A_2B за счет постепенного заполнения определенных вакантных мест в структуре избыточными атомами одного из компонентов [1]. В такой последовательности фаз, как Ni—Si → → Ni—As → Ni_3Sb → Ni_3Sn_2 → Ni_2Ge и Ni_2In число атомов никеля становится больше 50 %, что согласно рентгеновским исследованиям достигается путем постепенного заполнения атомами никеля определенных межузельных позиций в идеальной структуре Ni—As. Типичную структуру Ni—As можно рассматривать как плотноупакованную гексагональную решетку атомов металлоида, в которой атомы металла занимают октаэдрические пустоты между плотноупакованными гексагональными слоями (см. гл. 9). По мере заполнения такой решетки избыточными атомами металла она постепенно приобретает псевдокубическую симметрию и все более заметно выраженный металлический характер, так что, например, в указанной последовательности фаза Ni_2In уже практически не отличается от γ-латуней в системах Cu—Al или Cu—Ga.

Большие количества концентрационных вакансий были также обнаружены в ряде оксидов, особенно оксидах переходных металлов, некоторых гидридах (например, TiH_x) и карбидах. В некоторых случаях имеются свидетельства упорядочения вакансий.

9.2. ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ

Возможность образования дефектов упаковки в типичных металлических твердых растворах с недавних пор стала играть все возрастающую роль в понимании многих свойств твердых растворов и, особенно, растворов с гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной структурами. Было показано, что такие явления, как например, изменение электросопротивления, деформационное упрочнение, рекристаллизация, ползучесть, деформационная текстура, кристаллография фазовых превращений, коррозия, морфология фаз и ряд других зависят от наличия дефектов упаковки и, следовательно, *от энергии дефектов упаковки*.

Кубическая гранецентрированная и гексагональная плотноупакованная структура очень похожи. Они обе являются плотноупакованными и отличаются только способом чередования плотноупакованных плоскостей. В металлах, подвергнутых холодной пластической деформации, наблюдаются нарушения нормальной последовательности упаковки этих плоскостей [6]. В ряде работ [75, 109, 134, 136] были развиты теории, связывающие наличие разного рода дефектов упаковки с изменением дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей металлами с г. ц. к. структурой. Нормальная последовательность плоскостей {111} в гранецентрированной кубической структуре может быть описана последовательностью ABCABC, если использовать обычные обозначения A, B, C. На рис. 32 представлены три вида типичных

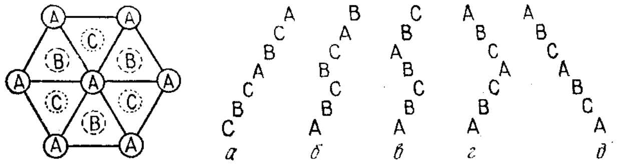


Рис. 32. Нормальное чередование плотноупакованных плоскостей в г. ц. к. решетке и характерные нарушения последовательности укладки плотноупакованных плоскостей [75]. Последовательность упаковки:

а — совершенный г. ц. к. кристалл; *б* — дефект упаковки типа вычитания; *в* — дефект упаковки типа внедрения; *г* — двойниковый (ростовой) дефект упаковки; *д* — кристалл, находящийся в двойниковой ориентации относительно рис. 32, *а*

ошибок в упаковке. Это 1) *дефект упаковки типа вычитания* соответствующий удалению одного плотноупакованного слоя атомов: 2) *дефект упаковки типа внедрения*, соответствующий добавлению еще одного плотноупакованного слоя атомов: 3) *двойниковый (ростовой) дефект упаковки*, возникающий на поверхности раздела между двумя совершенными кристаллами, находящимися в двойниковом соответствии [116].

Наибольшее внимание было уделено исследованию дефектов упаковки типа вычитания. Расчеты, выполненные для идеализированной модели, показали, что такие дефекты должны приводить к уширению и смещению линий на рентгенограммах. Это предсказание было проверено экспериментально на ряде чистых металлов (Cu, Au, Ag, Pb, Ni и др.) и сплавов (главным образом, на сплавах благородных металлов Cu, Ag и Au). Теоретическое рассмотрение влияния двойниковых дефектов и дефектов упаковки типа внедрения показало, что в обоих случаях уширение линий на рентгенограммах должно быть асимметричным, а смещение линий для сплавов с дефектами внедрения должно происходить в направлении, противоположном смещению, вызываемому дефектами вычитания [75].

Из опубликованных результатов следует, что в металлах преобладают дефекты упаковки типа вычитания. Однако в других

[1] Эти вакантные места аналогичны октаэдрическим, тетраэдрическим и другим пустотам, существующим в простых металлических структурах, о которых шла речь в гл. 7.

материалах, например в кремнии [1, 2], энергии дефектов упаковки типа внедрения и типа вычитания могут иметь практически одинаковые значения. Если же, кроме того, рассматривать менее идеализированные случаи, когда в пределах образца изменяется распределение плотности дефектов упаковки, то предсказание общей картины рассеяния рентгеновских лучей становится весьма сложным (см. например, [7]). Тем не менее метод рентгеноструктурного анализа является полезным методом сравнения различных металлов и сплавов и изучения характера изменения вероятности образования дефектов с изменением состава и температуры.

Кроме рентгеноструктурного анализа для непосредственной оценки энергии дефектов упаковки γ можно использовать исследования некоторых особенностей отожженных или деформированных металлов и сплавов и их изменений с температурой; определение плотности двойников на металлографическом шлифе [12, 13, 44]; анализ расщепления дислокационных узлов методом просвечивающей электронной микроскопии [21, 60]; а также ряд других явлений таких, как поперечное скольжение дислокаций, ползучесть, образование текстур и т. д. [46].

Возможность существования дефектов упаковки в гексагональной плотноупакованной и объемноцентрированной кубической решетках обсуждалась в ряде публикаций как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Дефекты упаковки в о. ц. к. и г. п. у. металлах не приводят к смещению линий на рентгенограммах [137]. В гексагональных металлах они вызывают уширение линий, соответствующих определенным отражениям, которое наблюдалось экспериментально в кобальте [31].

Был принят ряд попыток выяснить, какие факторы влияют на изменение энергии дефектов упаковки при легировании. Хотя все эти факторы должны иметь электронную природу, их подробная интерпретация пока невозможна. В имеющихся публикациях изменения энергии дефектов упаковки были связаны с электронной концентрацией, с определенными размерными эффектами, с изменением и в плотности состояний, а также с изменением топологии поверхности Ферми [46].

Для *г. ц. к. металлов* проведенные в последнее время измерения скорости отжига дислокационных петель, стабильности тетраэдров, образовавшихся при деформации, диполей дефектов и текстур прокатки позволили получить достаточно точную информацию о величине γ для материалов, в которых не были обнаружены растянутые узлы или пары дефектов упаковки вычитания—внедрения. Поэтому теперь не составляет большого труда оценить энергию дефектов упаковки Cu, Au, Al и Ni путем экстраполяции данных изучения узлов или полученных с помощью рентгеновских исследований нормализованных вероятностей образования дефектов; к тому же и процедура экстраполяции тоже была улучшена и теперь позволяет получать более надежные результаты. Значения γ, определенные с точностью ± 20 %, составляют:

$\gamma_{Ag} = 21{,}6$ мДж/м^2; $\gamma_{Pb} = 30$ мДж/м^2; $\gamma_{Au} = 50$ мДж/м^2; $\gamma_{Cu} = 55$ мДж/м^2; $\gamma_{Al} = 200$ мДж/м^2; $\gamma_{Ni} = 250$ мДж/м^2. Оценки γ для других элементов по результатам изучения текстур прокатки связаны с достаточно большими погрешностями, но являются наиболее точными из известных на сегодняшний день: $\gamma_{Cl} < 5$ мДж/м^2; $\gamma_{Yb} < 10$ мДж/м^2; $\gamma_{Th} = 70$ мДж/м^2; $\gamma_{Pt} = 75$ мДж/м^2; $\gamma_{Pd} = 130$ мДж/м^2; $\gamma_{Rh} = 330$ мДж/м^2 [46]. Были достигнуты успехи в теоретической оценке значений γ для чистых материалов [11], но при расчете γ для благородных металлов пока еще имеются трудности, связанные с их сложной электронной структурой.

Для *г. ц. к. твердых растворов* сейчас имеется достаточное количество точной численной информации относительно изменений значения γ (эффективного) при легировании, особенно для твердых растворов на основе меди, серебра и никеля. Характер изменения при использовании в качестве растворенных компонентов элементов групп В во всех случаях следует общей закономерности, установленной в наиболее ранних работах: уменьшается при увеличении концентрации растворенного элемента. Данные успешно приводятся к одной зависимости, если их изобразить на графике, по оси абсцисс которого отложены значения e/a.

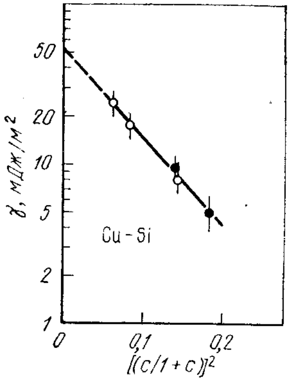


Рис. 33. Полулогарифмическая зависимость γ от $[c/(1+c)]^2$ для сплавов Cu—Si [46]

В ряде работ отмечалось, что если построить график зависимости γ от состава сплава в координатах $\log \gamma$ — $[c/(1+c)]^2$, где c — концентрация сплава (предельная растворимость) при высоких температурах, то эта зависимость будет представлять собой прямую линию. Использование величины $[c/(1+c)]^2$ как параметра позволяет провести процедуру нормализации, аналогичную тому, как при использовании значений электронной концентрации e/a, но с тем преимуществом, что предельная растворимость в некоторых системах известна точнее, чем эффективная валентность растворенного элемента. Такая зависимость для сплавов системы Cu—Si показана на рис. 33.

Последние исследования дают основания полагать, что в сплавах двух г. ц. к. элементов с полной взаимной растворимостью значения γ для всех составов являются промежуточными величинами между значениями энергий дефектов упаковки компонентов. В тех сплавах, состоящих из благородного и переходного металлов, которые были исследованы, значения γ обычно были того же самого порядка, что и в чистом благородном металле. В отличие от ранних исследований недавно было обнаружено образование значительного количества пар дефектов упаковки

типа внедрения и вычитания в сплавах на основе меди, серебра и золота. Измерения на этих парах показали, что энергии дефектов упаковки внедрения и вычитания приблизительно одинаковы [46].

9.3. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Многие твердые растворы, свойства которых уже обсуждались в предыдущих разделах, могут существовать в метастабильном состоянии при температурах, которые не отвечают равновесному интервалу их стабильности, но при которых скорость приближения к равновесию пренебрежимо мала. Одним из наиболее часто используемых методов получения метастабильных состояний является быстрая закалка от высокой температуры. В процессе закалки однофазный твердый раствор может избежать превращения или же подвергнуться ему с изменением при этом кристаллической структуры либо по мартенситному, либо по «массивному» механизму [7]. Метастабильные твердые растворы могут быть также получены скоростной закалкой капель жидкого металла различными методами [28, 29]; быстрой закалкой из газовой фазы методом вакуумной конденсации [92]; разными методами, основанными на закалке расплава на быстровращающемся медном диске и на оплавлении поверхностного слоя лазерными, электронными пучками и т. д. (см. [30] и гл. 16).

С помощью указанных методов были получены твердые растворы с более широким, чем обычно, интервалом растворимости, неравновесные фазы и необычные кристаллические и аморфные структуры. Например, в системе Cu—Ag, равновесному состоянию которой соответствует хорошо известная эвтектическая фазовая диаграмма, может быть получен непрерывный ряд *метастабильных твердых растворов*. В других случаях были получены твердые растворы, которые являются *аморфными* и похожи на замороженную жидкость. Большое количество метастабильных фаз, полученных различными методами скоростной закалки, имеют необычные кристаллические (или некристаллические) структуры, электрические, полупроводниковые, сверхпроводящие (гл. 30), магнитные (гл. 29) и термические свойства. Сфера исследований металлических стекол быстро расширяется в последнее десятилетие, по этой проблеме опубликованы материалы многочисленных симпозиумов (см. например, [99]).

Для того, чтобы получить металлическое стекло, необходимо избежать кристаллизации в процессе скоростной закалки из расплава. Для достижения этой цели необходимы скорости охлаждения, превышающие 10^6 К/с. Более легко металлические стекла образуются в сплавах, состав которых соответствует области глубокой эвтектики на фазовой диаграмме. Причины этого обсуждаются в многочисленных публикациях. Одна из возможных причин состоит в том, что в области глубокой эвтектики кристаллизация, конкурирующая с образованием металлического стекла, должна приводить к возникновению многофазной системы, что связано с кинетическими трудностями. Следовательно, охлаждаемая жидкость становится все более и более вязкой, не кристаллизуясь, пока не достигнет температуры стеклования, при которой затвердевает. Подробнее этот вопрос обсуждается в главе 16.

10. УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Явлению, связанному с переходами порядок—беспорядок (П—Б) в твердых растворах, посвящена весьма обширная литература, и детальный обзор этих работ выходит за рамки настоящей главы. Тем не менее тенденция атомов разного сорта занимать соседние места в кристаллической решетке, приводящая к образованию *сверхструктур*, является характерной особенностью многих твердых растворов и поэтому в данном разделе мы кратко рассмотрим этот вопрос со структурной точки зрения.

Исходя из термодинамических аспектов (см. гл. 10) можно показать, что упорядоченное расположение атомов в сплаве может способствовать уменьшению внутренней энергии по сравнению с неупорядоченным расположением атомов, особенно, если распределение атомов по определенным местам происходит при сравнительно низкой температуре, когда энтропийный вклад, связанный с беспорядком, играет менее важную роль. Условие совершенного порядка, при котором атомы одного сорта нигде не являются ближайшими соседями, могло бы быть выполнено только в совершенных монокристаллах с простой металлической решеткой, состав которых соответствует стехиометрическому соотношению атомов типа AB, AB_2, AB_3 и т. д. На практике такая возможность исключается из-за наличия в сплавах границ зерен и разного рода несовершенств. Кроме того, известно, что упорядоченный твердый раствор состоит из *упорядоченных доменов*, каждый из которых может обладать совершенным порядком, но все они *разупорядочены* друг относительно друга. Это ведет к увеличению доли соседних атомов одного сорта по границам доменов. Упорядоченные домены иногда называют *антифазными доменами*, обычно их довольно много в каждом зерне сплава. С развитием методов электронной микроскопии, существование антифазных доменов было подтверждено прямым их наблюдением в тонких пленках [47, 120].

Рост степени отклонения от максимального порядка наблюдается и в таких твердых растворах, состав которых не соответствует оптимальному стехиометрическому отношению атомов. Это часто приводит к понижению температуры упорядочения по обе стороны от идеального состава и изменению ряда свойств сплава: твердости, электросопротивления и т. д.

Если взаимодействие между разнородными атомами достаточно сильное, то критическая температура T_c, при которой происходит

разупорядочение, может лежать выше температуры плавления материала. Такие сплавы очень похожи на химические соединения (см. гл. 9). Когда взаимодействие не столь велико, упорядоченный твердый раствор может превращаться при критической температуре в разупорядоченный даже при составе, соответствующем стехиометрической формуле, похожей на формулу соединения. Такое поведение с температурой характерно для многих типичных фаз металлических сплавов. Если же упорядочивающие силы малы, что, например, имеет место в граничных твердых растворах при малых концентрациях растворенных элементов, то критическая температура может быть ниже температуры, при которой равновесие устанавливается за разумное время. В таком случае можно говорить о замороженном разупорядоченном состоянии. Было установлено, что энергия активации процесса смещения атома в неупорядоченное положение в полностью упорядоченном сплаве имеет тот же порядок величины, что и энергия активации диффузии или возврата после холодной пластической деформации, и обычно составляет 1,5—2 эВ.

10.1. ТИПЫ СВЕРХСТРУКТУР

Простые сверхструктуры в бинарных сплавах с кубической решеткой образуются в области составов, соответствующих формулам AB, A_3B и AB_3. Система Cu—Au (см. рис. 1, *б*) является хорошо известным примером упорядоченных твердых растворов на основе г. ц. к. структуры. Сверхструктуры Cu_3Au, CuAu и $CuAu_3$ исследованы очень подробно. Сверхструктура Cu_3Au, образующаяся при низкой температуре (рис. 34, *а*) — кубическая, а в CuAu (рис. 34, *б*) чередующиеся плоскости (002) содержат переменно либо атомы только меди, либо только золота, вследствие чего в направлении c решетка сжимается, по-видимому, из-за притяжения между атомами этих плоскостей, и структура оказывается тетрагональной гранецентрированной с отношением осей $c/a = 0{,}92$.

В о. ц. к. сплавах порядок тоже зависит от состава. При 50 % растворенного элемента (состав AB) образуется хорошо известная структура типа CsCl (рис. 34, *в*), которая наблюдается, например, в упорядоченной β-латуни. Если содержание растворенного элемента составляет от 25 до 50 % (ат.), то в некоторых случаях возможно образование целого ряда упорядоченных структур на основе простой объемноцентрированной кубической решетки. Такие структуры изучены довольно подробно. Особое внимание привлекают сверхструктуры, образующиеся в системе Fe—Al (рис. 34, *г*) и *сплавах Гейслера* (Cu_2MnAl), которые в ферромагнитном состоянии обладают упорядоченной структурой (см. например, [129]). Если содержание растворенного элемента превышает 50 %, то возможно упорядочение по типу γ-латуни или образование более сложных сверхструктур.

Аналогично твердым растворам с кубической решеткой растворы с гексагональной плотноупакованной решеткой часто образуют сверхструктуры. Например, в системе Mg—Cd, образующей при высоких температурах непрерывный ряд твердых растворов, при низких температурах наблюдается образование упорядоченных сверхструктур, соответствующих составам $MgCd_3$, MgCd и

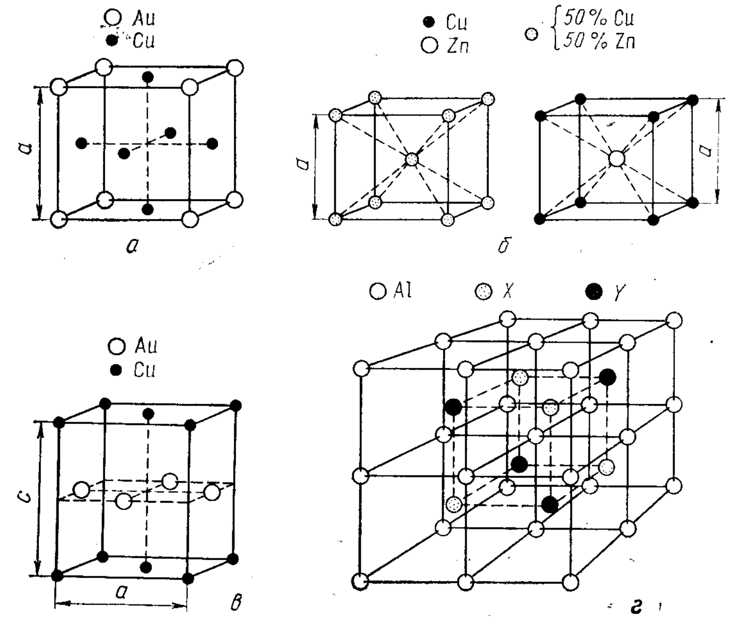


Рис. 34. Различные типы упорядоченных сверхструктур:
а — упорядоченная кубическая сверхструктура Cu_3Au; *б* — разупорядоченная и упорядоченная структуры β-латуни; *в* — тетрагональная сверхструктура AuCu; *г* — структура Fe_3Al и FeAl; (атомы Al занимают положения X в Fe_3Al и положения X и Y в FeAl)

Mg_3Cd (см. рис. 1, *г*). Сплав $MgCd_3$ упорядочивается с образованием структуры типа DO_{19}, представляющей собой искаженную гексагональную плотноупакованную структуру, а Mg_3Cd имеет плотноупакованную гексагональную решетку с удвоенным параметром вдоль оси a и таким расположением базисных слоев, что каждый атом кадмия находится по соседству с тремя атомами магния в соседних слоях. При охлаждении сплавов вблизи области составов MgCd образуется упорядоченная орторомбическая структура.

10.2. СВЕРХСТРУКТУРЫ С БОЛЬШИМ ПЕРИОДОМ

В предыдущем разделе отмечалось, что при низкотемпературном отжиге сплавов CuAu (<380 °C) в них образуется тетрагональная гранецентрированная структура. На рис. 34, *в* показана

элементарная ячейка такой структуры, которую обычно обозначают как CuAu I. В температурном интервале 380—410 °C обнаружена другая упорядоченная структура [74], которую часто обозначают как CuAu II. Сверхструктура CuAu II является модификацией CuAu I, элементарная ячейка этой структуры, которая является орторомбической, показана на рис. 35, *а*. Вытянутая ячейка этой структуры образуется при составлении в ряд пяти элементарных ячеек CuAu I в направлении одного из ребер длинной ячейки (параметр решетки в этом направлении *b*) с последующим повторением этой длинной ячейки с *одновременным сдвигом*

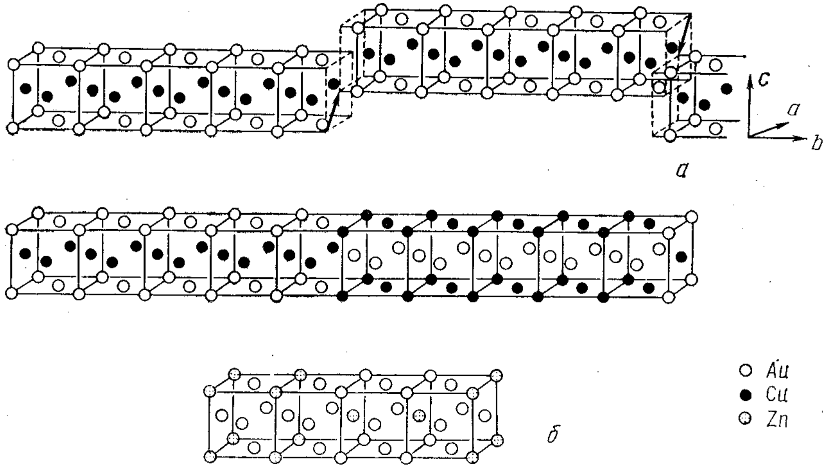


Рис. 35. Сверхструктуры с большим периодом:
а — структура CuAu II; *б* — структура AuZn [123]

ее по границе относительно первой длинной ячейки вдоль и на величину вектора 1/2 $(a + c)$. Расстояние между каждой антифазной границей составляет *Mb*, где *M* размер домена или *период*. Для CuAu II величина $M = 5$. Поэтому эти сверхструктуры называют *одномерными сверхструктурами с большим периодом* (равным пяти). В местах стыка длинных антифазных доменов возникают силы отталкивания, вследствие чего происходит небольшое локальное увеличение параметра решетки в направлении длинной оси [107]. При этом в дифракционной решетке появляется небольшая периодическая ошибка в данном направлении, и на электронограммах наблюдаются «сателлитные» рефлексы вокруг основных отражений.

В сплавах с кубической структурой было обнаружено множество других сверхструктур с большим периодом, особенно при составах A_3B. Такие сверхструктуры известны и в сплавах с гексагональной решеткой [123]. Структура, показанная на рис. 35, *б*, соответствует орторомбической структуре Au_3Zn. Эта

сверхструктура с большим периодом основана на структуре Cu_3Au и образована из четырех составленных вместе гранецентрированных ячеек, сдвинутых, как показано на рисунке, на половину диагонали. Большинство сверхструктур с большим периодом состава A_3B сохраняют кубическую симметрию в расположении атомов и могут быть как одномерными, так и двумерными сверхструктурами. Подробно эти исследования описаны в работах [120—123].

Открытие сверхструктур с большим периодом явилось своего рода вызовом теории сплавов, поскольку модели парного взаимодействия атомов, используемые для объяснения процессов упорядочения — разупорядочения, здесь неприменимы, если не вводить предложения о дальнодействующих силах взаимодействия. Наиболее удовлетворительная из имеющихся на сегодняшний день теоретических интерпретаций состоит в том, что такие сверхструктуры возникают, по-видимому, вследствие сложного взаимодействия между поверхностью Ферми и зоной Бриллюэна [120—122] и, следовательно, связаны с коллективным поведением свободных электронов.

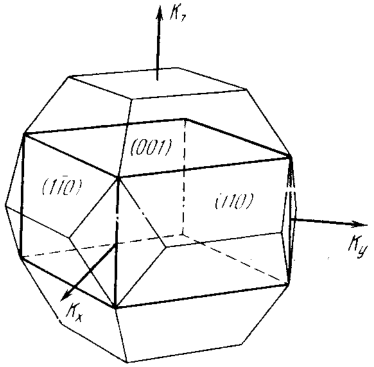


Рис. 36. Зона Бриллюэна разупрочненной (тонкие линии) и упорядоченной (толстые линии) г. ц. к. структуры [121]

Зона Бриллюэна сплавов Cu—Au показана на рис. 36. Тонкими линиями обозначена зона для разупорядоченной г. ц. к. структуры. Эта зона ограничена гранями октаэдра {111} и куба {200}: она содержит два электрона на атом. Толстыми линиями обозначена зона для упорядоченной сверхструктуры CuAu I. Вследствие упорядочения в решетке эта зона теперь ограничена гранями {001} и {100}, и уже не является симметричной, так как грани {100} расположены значительно ближе к началу координат, чем грани {110}. Энергия свободных электронов в центрах граней {100} и {110} равны 2,4 и 4,8 эВ соответственно, а энергия на поверхности Ферми, соответствующей одному электрону на атом (в системе CuAu), составляет 6,5 эВ. Поэтому поверхность Ферми должна перекрываться с зоной. Существование «сателлитных» отражений вокруг основных рефлексов в направлении *b*, отвечающем большому периоду сверхструктуры CuAu II, указывает, что в зоне Бриллюэна происходит слабое расщепление определенных граней. Это проиллюстрировано на рис. 37, *б* и *в*, где представлены горизонтальные сечения обратной решетки зоны, показанной на рис. 36.

Было высказано предположение [121], что при наличии одного электрона на атом поверхность Ферми находится достаточно

близко к граням {110}, и при образовании сверхструктуры CuAu II взаимодействие между поверхностью Ферми и этими расщепленными гранями приводит к дополнительному эффекту стабилизации структуры с большим периодом. Поскольку расстояние между сателлитными пятнами в обратной решетке зависит от периода M, то должна существовать взаимосвязь между M и электронной концентрацией, определяющей объем «сферы» Ферми. Можно показать, что при увеличении e/a «сфера» Ферми лучше совпадает с гранями {110}, если их расщепление увеличивается.

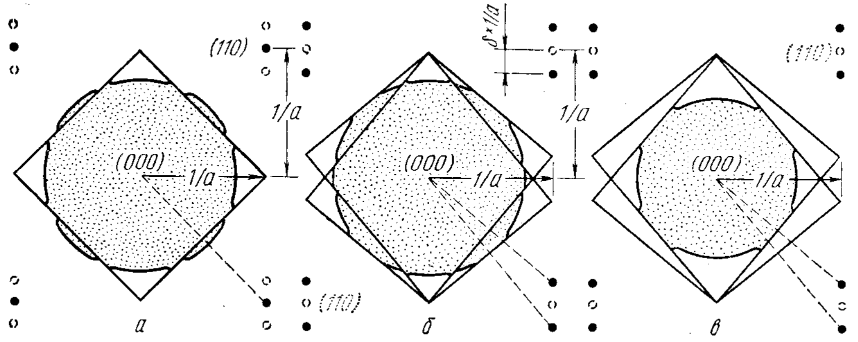


Рис. 37. Горизонтальное сечение в обратном пространстве зоны Бриллюэна, представленной на рис. 36; показывающее возможные контуры поверхности Ферми в сверхструктурах Cu—Au:
а — CuAu I; *б*, *в* — CuAu II [7]

Это должно в свою очередь приводить к уменьшению периода M. Добавление к CuAu II легирующих элементов, способствующих изменению электронной концентрации, тоже приводит к изменению большого периода, согласующемуся по знаку с описанной выше моделью [120]. Более того, с помощью этой модели можно объяснить и другие характеристики сверхструктур с большим периодом, такие как характер деформации решетки, концентрационную и температурную зависимости деформации и периодов решетки, а также ответить на вопрос, будет ли данная сверхструктура одномерной или двумерной.

10.3. ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

Попытки сформулировать теорию упорядочения относятся еще к началу 30-х годов и связаны с именами Борелиуса, Иогансона и Линде, Делинджера, Брэгга и Уильямса, Пайерлса, Такаги и др. В настоящее ремя имеется целых ряд обзоров, посвященных механизму упорядочения и влиянию на него различных обработок (см. например, [50, 90, 105].

Основное условие упорядочения твердого раствора определенного состава состоит в том, что атомы разного сорта должны притягиваться друг к другу сильнее, чем атомы одного сорта, чтобы при упорядочении свободная энергия сплава снижалась. Это условие обычно выражается через *энергию парного взаимодействия* атомов двух сортов A и B следующим образом:

$$E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2, \tag{10}$$

где E_{AA} и E_{BB} — энергии взаимодействия пар одинаковых атомов: E_{AB} — энергия взаимодействия пары атомов разного сорта. Если это условие для данного сплава стехиометрического состава выполняется, то при некоторой достаточно низкой температуре сплав становится совершенно упорядоченным, и все атомы A и B занимают вполне определенные узлы в решетке, которые можно назвать α- и β-узлами. При нагреве энергия, подводимая в виде тепла, будет вызывать миграцию некоторых атомов A в «чужие» узлы β и наоборот, и распределение атомов в решетке станет более *беспорядочным*. При совершенном порядке при низкой температуре математическая вероятность нахождения атома A в узле α и атома B в узле β равна единице. При более высоких температурах вероятность того, что узлы α заняты атомами A, будет уменьшаться до величины, скажем, p. Использовав это представление, Брэгг и Уильямс [18] ввели определение *параметра дальнего порядка* S

$$S = (p - r)/(1 - r), \tag{11}$$

где r — доля атомов A в сплаве. Согласно уравнению (11) по мере уменьшения степени порядка S изменяется от единицы до нуля.

Переход порядок—беспорядок подобно магнитным переходам является *кооперативным явлением*. Чем больше атомов из-за теплового движения оказываются в «чужих» узлах, тем меньше становится энергетический выигрыш, соответствующий уравнению (10), и тем легче идет процесс дальнейшего разупорядочения. В конце концов, достигается критическая температура T_c, при которой исчезает всякое различие между узлами решетки.

Описанный выше простой подход не допускает возможности существования магнитных доменов и других типов разрывов в упорядоченном расположении атомов, которые могут приводить к отклонению от идеального порядка, как упоминалось в предыдущем разделе. Вследствие этого даже при наличии высокой степени локального порядка в данном сплаве при переходе к большим объемам степень его совершенства не будет абсолютной. Для описания таких ситуаций используют другой способ определения степени порядка, в соответствии с которым вместо рассмотрения вероятности нахождения атомов A и B в определенных узлах α и β определяется число ближайших соседей атомов другого сорта, окружающих данный атом. Например, Бете [9] ввел представле-

ние о *параметре ближнего порядка* σ, определяемом следующим образом:

$$\sigma = (q - q_r)/(q_m - q_r), \tag{12}$$

где q — доля ближайших соседей другого сорта при данной температуре; q_r и q_m — доли ближайших соседей другого сорта при максимальном беспорядке и максимальном порядке соответственно. Можно видеть, что величина σ, определенная таким образом, равна единице в случае полного порядка и нулю при полном беспорядке. В действительности, при разупорядочении σ не становится равным нулю, а обычно остается отличным от нуля даже при температуре $>T_c$. Параметр σ представляет собой меру состояния порядка в непосредственной окрестности данного атома в отличие от параметра дальнего порядка S, который относится ко всей решетке. Описание ближайшего окружения данного атома может быть расширено путем рассмотрения нескольких последующих концентрических сфер, соответствующих первым, вторым, третьим и дальнейшим ближайшим соседям [25].

Глава 9. СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К. Джирджис (*K. Girgis* — Institut für Kristallographie und Petrographie Erdgenössische Technische Hochschule Zürich, Switzerland)

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей главы является разработка систематики интерметаллических соединений на полуэмпирической и теоретической основах. Для этого необходимо ответить на следующие вопросы.

1. Какие фазы следует ожидать в той или иной системе?
2. Почему эти фазы должны обладать определенными структурами?
3. На чем вообще должна быть основана систематика интерметаллических соединений?

Определение интерметаллических соединений

Интерметаллическим соединением является любая фаза, которая кристаллизуется с образованием структуры, отличной от структуры составляющих ее компонентов. Мы будем различать два типа интерметаллических соединений.

а) Интерметаллические соединения, обладающие областью гомогенности, называются *бертоллидами*. В этих соединениях позиции в решетке не обязательно заняты каким-то определенным типом атомов. Какое-либо положение в решетке может быть занято как атомом A, так и атомом B, например, в соединении Ta_xSi: при $x = 2{,}7 \div 3{,}2$ со структурой типа Ni_3Sn, $P6_3/mmc$. $6h$: $\underline{Ta} + Si$, $6h$ занимает, главным образом Ta: $2a$: $Ta + \underline{Si}$, $2a$ занимает, главным образом, Si.

б) Интерметаллические соединения, не обладающие областью гомогенности, называются *дальтонидами* [1]. Каждое положение [2] в их решетке занято атомом определенного сорта. Например, в соединении W_5Si_3 со структурным типом W_5Si_3, $I4/mcm$

$4b : W_1$;	$4a : Si_1$;
$16k : W_2$;	$8h : Si_2$.

Проведенные к настоящему времени прецизионные измерения позволяют считать, что разграничения между бертоллидами и дальтонидами являются не столь уж резкими. Даже валентное соединение имеет узкую область гомогенности, например, в GaP область гомогенности составляет 0,01 % (ат.).

Данные о кристаллических структурах

Для определения структуры интерметаллического соединения необходимо знать следующие данные: химический состав; структурный тип; кристаллическую систему и постоянные решетки; число атомов в элементарной ячейке; пространственную группу, занятые атомами положения в решетке и их параметры. Вся остальная информация типа координат атомов может быть выведена из этих данных.

Определение структурного типа

Интерметаллические соединения с одной и той же (или подобной) стехиометрией, кристаллической системой, пространственной группой и одинаковыми занятыми позициями в решетке принадлежат к одному и тому же структурному типу. Представители определенного структурного типа могут иметь разные атомы, постоянные решетки и различные величины параметров свободных атомов. Обычно структурный тип устанавливают после обнаружения первого представителя данного типа.

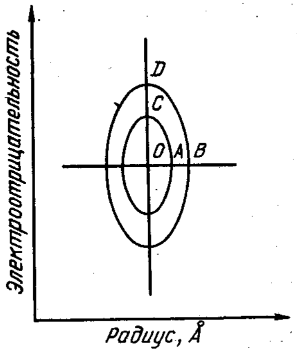


Рис. 1. Диаграмма Даркена—Гарри для оценки возможности образования твердых растворов (КЧ-12)

Определение твердого раствора

Если один из компонентов растворен в другом (других) компоненте (компонентах) без изменения структуры основного компонента, то получившийся сплав называют твердым раствором; он может быть бинарным, тройным и т. д.

Согласно Юм-Розери большая растворимость (>5 %) наблюдается в том случае, если разница в атомных радиусах $\leqslant 15$ %.

Даркен с сотр. [8] ввели понятие о *факторе электроотрицательности* (качественно электроотрицательность — это способность атома в соединении притягивать к себе электроны, см. [47] и гл. 8) и построили диаграмму, позволяющую предсказывать возможность существования твердых растворов. На такой диаграмме, показанной в качестве примера для координа-

---

[1] Понятия бертоллиды и дальтониды были введены *Н. С. Курнаковым*; см. *Курнаков Н. С.* — Журнал Русского физико-химического общества, 1914, т. 46, с. 77; *Курнаков Н. С.*, *Глазунов А. И.* — Журнал Русского физико-химического общества, 1912, т. 44, с. 1006. *Прим. пер.*

[2] Читателю, незнакомому с использованными выше символами пространственных групп, следует ознакомиться с Приложением в конце главы.

ционного числа (КЧ) 12 на рис. 1, учтены все элементы. Для определения растворимости о ределенного элемента в твердом растворе, надо построить:

а) малый эллипс с элементом в центре и с разницей в электроотрицательности $\pm 0{,}02$ (OC) на одной оси и разницей в атомных радиусах ± 8 % на второй оси (OA);

б) большой эллипс с разницей в электроотрицательностях (OD) $\pm 0{,}04$ на одной сси и разницей в атомных радиусах ± 15 % на другой оси (OB).

Все элементы можно подразделить на три группы: элементы с высокой растворимостью (>5 %) расположены внутри малого эллипса; элементы с незначительной растворимостью лежат в промежутке между обоими эллипсами; элементы, которые не растворяются в твердом растворе, находятся вне эллипсов.

2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРУ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

В общем случае закономерности образования интерметаллических соединений описываются правилом валентности. Например, в системе K—Na имеется фаза KNa_2, но нет фазы KNa, хотя оба элемента одновалентны. Почему же не существует фазы KNa?

Причина этого заключается в разных типах связи, реализующихся в интерметаллических соединениях, а именно, ионных, ковалентных, металлических связях или их комбинациях (см. гл. 6 и 7). В этом разделе мы рассмотрим факторы, определяющие структуру интерметаллических фаз. Вначале обсудим геометрические факторы.

2.2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Лавес [34] исследовал факторы, которые определяют возникновение той или иной кристаллической структуры и установил, три основных принципа образования структур металлических элементов. В случае интерметаллических соединений эти принципы пригодны лишь в определенной степени, поскольку здесь ситуация существенно сложнее. Эти три геометрических принципа таковы: принципы пространственного заполнения; принцип симметрии; принцип ассоциаций.

2.2.1. Принцип пространственного заполнения

На рис. 2 приведена периодическая система элементов, на которую нанесена линия Зинтла. Здесь 52 из 91 элемента с известными структурами кристаллизуются с образованием кубических или гексагональных плотноупакованных структур с КЧ = 12. Если допустить отклонение в расстояниях в пределах 10 %, то 58 элементов будут иметь плотноупакованные структуры. Может показаться, что металлы стремятся иметь КЧ больше 12, но 12 — это наибольшее координационное число, если атомы металла неразличимы друг от друга. Полагая, что атомы металла имеют сферическую форму, легко показать, что наиболее высокая степень заполнения пространства будет реализовываться в случае кубической или гексагональной плотной упаковки, т. е. при КЧ = 12.

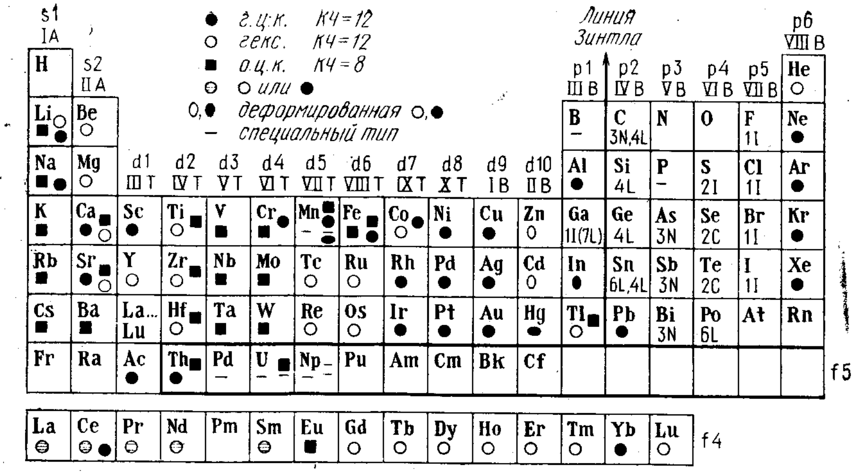


Рис. 2. Структура элементов. Модификации, стабильные при комнатной температуре, указаны с левой стороны в каждой клетке

2.2.2. Принцип симметрии

Из оставшихся элементов 23 кристаллизуются с образованием объемноцентрированной кубической структуры с КЧ = 8. Поэтому можно предположить, что существуют и другие факторы, определяющие кристаллическую структуру и компенсирующие действие принципа пространственного заполнения, например температурный фактор и фактор связи. Странным, однако, является то, что не бывает координационных чисел 9, 10 или 11, хотя они обеспечивают бо́льшую плотность упаковки, чем КЧ = 8. Но взаимные расположения атомов при КЧ = 9, 10 или 11 обладают более низкой симметрией, чем расположение при КЧ = 8. *Тенденция к образованию конфигураций высокой симметрии очевидна и носит название принципа симметрии.*

2.2.3. Принцип ассоциаций

Представим кристаллическую структуру. Соединим все атомы друг с другом. Получим кратчайшие линии связи между любыми двумя типами атомов. Для этого разорвем все линии связи, кроме самой короткой. После такой процедуры все атомы, которые еще остались связанными, образуют «ассоциацию». Эта «ассоциация» называется «гомогенной», если состоит из структурно эквивалентных атомов», и «гетерогенной» в противном случае. Такие «ассоциации» могут быть конечными или бесконечными, одно-, двух- и трехмерными и называются островками, цепочками, сетками или решетками. Они обозначаются символами I, C, N или L

(гомогенные «ассоциации») и i, c, n или l (гетерогенные). Анализ структур элементов показывает, что трехмерные «ассоциации» характерны для элементов, располагающихся слева от линии Зинтла.

Эта тенденция образовывать многомерные «ассоциации» является следствием принципа ассоциации.

Три описанных выше принципа позволяют понять образование г. п. у., г. ц. к. и о. ц. к. структур металлов. Но на основании этих геометрических представлений нельзя предсказать структуру определенного элемента. При сплавлении двух или более металлов образуются интерметаллические соединения, в которых редко встречается г. ц. к., г. п. у. или о. ц. к. структура. Этот факт, по-видимому, обусловлен наличием дополнительных взаимосвязей между атомами.

2.3. ВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ИОННЫМИ И КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Если все атомы в соединении либо принимают, либо отдают валентные электроны, образуя стабильную октетную конфигурацию ns^2np^6, т. е. все s- и p-орбитали полностью заполнены или совершенно пусты, то эти соединения образуют группу так называемых валентных соединений. Октеты атомов могут быть заполнены двумя способами: 1) один вид атомов (катионы) отдают электроны другому виду атомов (анионам): *ионное взаимодействие* (*связь*); 2) электроны распределяются между атомами: *ковалентное взаимодействие* (*связь*). Большинство валентных соединений являются ионно-ковалентными соединениями со связью, промежуточной между этими двумя случаями, т. е. электроны находятся не посредине, а ближе к одному из атомов.

Общие тенденции образования интерметаллических соединений представлены в табл. 1. Объяснение символов и таблицы дано в разд. 3.

Таблица 1. Общие тенденции образования валентных соединений

Увеличение ковалентной связи ↓		Увеличение ионной связи ↑
	Преимущественно ионная связь Нормальные валентные соединения Каждый атом стремится достигнуть стабильной октетной конфигурации; общее правило: $(КВЭ)_A = 8 + (m/n)\ CC—AA$ Полианионные или поликатионные валентные соединения	
	Соединения с дефектной тетраэдрической структурой Каждый атом стремится образовать тетраэдрические орбитали sp^3, которые перекрываются с соседними sp^3 орбиталями; общее правило: $ne_A + ne_B = 4\,(m + n) + (n + m)\,N_{NBO}$ Нормальные соединения с тетраэдрической структурой Преимущественно ковалентная связь	

2.4. ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ, ПРИХОДЯЩЕЕСЯ НА АТОМ: ЭЛЕКТРОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Еще в 1926 г. было обнаружено, что большое число соединений, ныне называемых *электронными соединениями*, кристаллизуются в одну и ту же структуру в том случае, если они обладают одинаковым средним числом валентных электронов на атом или одинаковой концентрацией валентных электронов (КВЭ) [29, 76]. Были установлены приблизительно следующие КВЭ: 21/14, 21/13, 21/12. Каждая из этих величин соответствует определенной структуре. Величина КВЭ играет большую роль и при образовании соединений типа раствора внедрения. Эти две группы будут подробнее рассмотрены в разд. 4.

2.5. РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР: СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ РАЗМЕРНЫМ ФАКТОРОМ

Если структура соединения определяется относительным атомным объемом его компонентов (наряду с другими факторами), то мы говорим о роли *размерного фактора*. Относительный атомный объем играет роль и в растворимости одного элемента в другом. Эта группа соединений обсуждается в разд. 5. Более подробно о размерном факторе смотри в гл. 8.

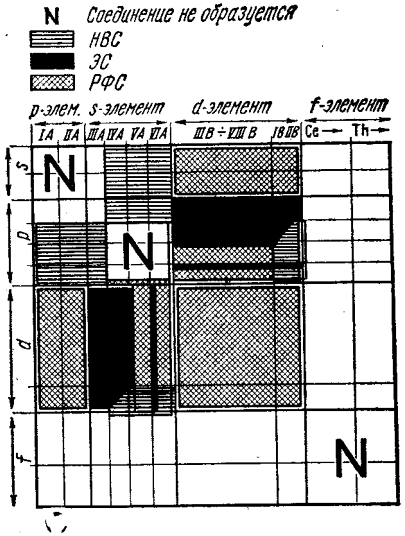


Рис. 3. Области существования интерметаллических соединений: нормальные валентные соединения (НВС), электронные соединения (ЭС) и соединения, определяемые размерным фактором (РФС)

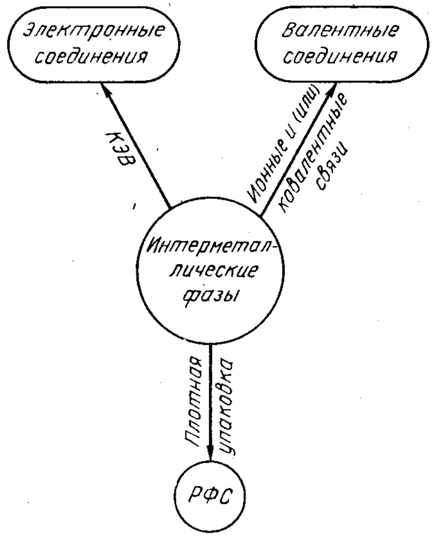


Рис. 4. Простое представление трех основных групп интерметаллических соединений

В сплавах обычно существует одновременно несколько типов атомного взаимодействия, поэтому формирование структур сплавов с учетом различных критериев следует рассматривать просто как основную тенденцию. На рис. 3 схематически показаны области существования основных групп интерметаллических соединений [72]. Упрощенный вариант различных типов интерметаллических соединений: приведен на рис. 4.

3. ВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как уже отмечалось в разд. 2.3, основным фактором, определяющим валентные соединения, является наличие ионной и ковалентной связи. В настоящем разделе мы рассмотрим: нормальные валентные соединения; полианионные и поликатионные (общие валентные) соединения; нормальные тетраэдрические структуры; дефектные тетраэдрические структуры.

3.1. НОРМАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединение C_mA_n называется *нормальным валентным соединением* (НВС), если число валентных электронов катионов строго соответствует числу, достаточному для заполнения октетов анионов:

$$me_C = n\,(8 - e_A), \qquad (1)$$

где e_C (e_A) — число валентных электронов катиона (аниона) в неионизованном состоянии [46]. Для простоты мы будем рассматривать только элементы групп A и B периодической таблицы. В этом случае число валентных электронов элементов соответствует номеру их группы (см. рис. 2).

Поскольку элементы групп 1, 2 и 3 не взаимодействуют как анионы, имеется лишь 18 возможных решений уравнения валентных электронов для соединений нормальной валентности. В любой бинарной системе, в которой разница в электроотрицательности элементов велика, образуются бинарные соединения нормальной валентности в соответствии с составами, приведенными в табл. 2, например: Zn_3P_2 (2_35_2); NaCl (17); Al_2O_3 (3_26_3); $BaCl_2$ (27_2). Тройные составы с двумя катионами получаются путем сложения двух формул одной и той же колонки:

$$(1_35)_5 + 4_35_4 = 1_{15}4_35_9 = (1_54)\,5_3\ (Li_5SiP_3).$$

Тройные составы с двумя анионами определяются сложением двух формул одной и той же строки:

$$2_35_2 + (27_2)_3 = 2_65_27_6 = 2_3\,(57_3)\ (Zn_3PI_3).$$

Таблица 2. Возможные составы бинарных нормальных валентных соединений *

Катионы	Анионы			
	4	5	6	7
6				67_6
6			5_26_5	57_5
4		4_35_4	46_2	47_4
3	3_44_3	35	3_26_3	37_3
2	2_24	2_35_2	26	27_2
1	1_44	1_35	1_26	17

* Элементы указаны номерами, которые соответствуют числу их валентных электронов.

3.2. ОБЩИЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим более общий случай, когда несколько электронов участвуют в образовании связи между катионами или между анионами. Для соединения C_mA_n

$$m\,(e_C - e_{CC}) = n\,(8 - e_A - e_{AA}), \qquad (2)$$

где левая часть уравнения — число электронов m катионов, которые используются для связи с n анионами; правая часть — число электронов n анионов, необходимых для заполнения октетной оболочки; e_{CC} — среднее число валентных электронов на катион, которые остаются на катионе; e_{AA} — среднее число валентных электронов на анион, которые анионы принимают за счет перераспределения ковалентных связей между собой.

В особом случае, когда межатомные связи состоят из парных электронных связей, экспериментально недоступные значения e_{CC} и e_{AA} можно заменить на CC и AA, где CC — среднее число связей катион—катион на катион и (или) среднее число электронов, которые остаются на неучаствующих в связи орбиталях в катионах, а AA — среднее число связей анион—анион на анион. Вводя парциальную концентрацию валентных электронов аниона

$$(КВЭ)_A = (me_C + ne_A)/n, \qquad (3)$$

приведенное ранее уравнение можно переписать в виде

$$(КВЭ)_A - 8 + (m/n)CC = AA. \qquad (4)$$

Это уравнение концентрации валентных электронов[1] для об-

[1] Это уравнение, которое связывает число валентных электронов и наблюдаемую структуру, может быть применено только в том случае, когда все связи являются двухэлектронными, и дополнительные электроны остаются неактивными в неучаствующих в связях орбиталях анионов или катионов. Следовательно, эти соединения должны быть полупроводниковыми. Если соединения носят металлический характер, то уравнение неприменимо.

щих валентных соединений [45]. Вычисления $(КВЭ)_A$ позволяют классифицировать соединения:

$$\left.\begin{array}{l} (КВЭ)_A = 8 \text{ — нормальные валентные соединения (НВС)} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{с } CC = AA = 0, \\ (КВЭ)_A \leqslant 8 \text{ — полианионное валентное соединение} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{с } AA > 0, \\ (КВЭ)_A > 8 \text{ — поликатионное валентное соединение} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{с } CC > 0. \end{array}\right\} \quad (5)$$

3.2.1. Полианионные валентные соединения

Для *полианионных валентных соединений* простейшее решение общего уравнения валентного соединения имеет вид:

$$\text{если } CC = 0, \text{ то } AA = 8 - (КВЭ)_A \quad (6)$$

Простейшая интерпретация вычисленных значений AA такова:
$AA = 0$: изолированные анионы (нормальное валентное соединение);
$AA = 1$: анионные гантели;
$1 < AA < 2$: конечные анионные цепочки;
$AA = 2$: бесконечные анионные цепочки или кольца;
$AA = 3$; каждый анион имеет три связи с другими анионами.

3.2.2. Поликатионные валентные соединения

Для *поликатионных валентных соединений* простейшее решение общего уравнения валентных соединений принимает вид:

$$\text{если } AA = 0, \text{ то } CC = (m/n)\,[(КВЭ)_A - 8]. \quad (7)$$

Например, для GaSe $(КВЭ)_A = 9$, тогда $CC = 1$ при $AA = 0$.

3.3. НОРМАЛЬНЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Если каждый атом в структуре окружен четырьмя ближайшими соседями в углах тетраэдра, то такая структура называется *нормальной тетраэдрической структурой* (НТС). Структура, в которой не все углы заняты атомами, т. е. в которой некоторые атомы имеют меньше четырех ближайших соседей, называется *дефектной тетраэдрической структурой*. Общая формула тетраэдрической структуры для соединения A_mB_n имеет вид

$$(me_A + ne_B)/(m + n) = 4. \quad (8)$$

Отсюда можно вывести 10 возможных комбинаций: 44, 35, 26, 17, 3_26, 3_37, 25_2, 2_37_2, 15_3, 1_26_3. Обозначения такие же, как и в табл. 2,

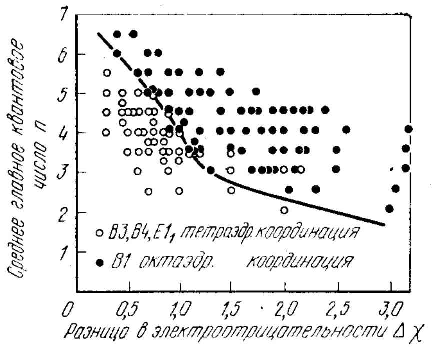


Рис. 5. Разделение между тетраэдрическими структурами и структурами типа NaCl [44]

т. е. 25_2 означает, что двухвалентный элемент сплавлен с двумя пятивалентными элементами, типа ZnP_2 или $CdAs_2$. Схематический состав, а именно 4 валентных электрона на атом (средний), является необходимым условием образования НТС, но не каждое соединение, для которого выполняется это условие, является НТС. В работе [44] было выведено соотношение между разницей в электроотрицательности, средним главным квантовым числом и образующейся структурой. С помощью диаграммы, приведенной на рис. 5, можно отделить НТС от других структур [51].

3.4. ДЕФЕКТНЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Соединения, в которых атомы имеют тетраэдрические орбитали, но меньше четырех ближайших соседей, называются *дефектными тетраэдрическими структурами* (ДТС). Для образования неучаствующей в связи орбитали каждая такая тетраэдрическая орбиталь получает второй электрон с антипараллельным спином. Это означает, что число валентных электронов, необходимых для образования ДТС, равно:

четырем электронам на атом для образования четырех тетраэдрических орбиталей плюс

еще один электрон на каждую неучаствующую в связи орбиталь.

Примером такой структуры является α-Al_2S_3, который кристаллизуется с образованием вюрцитоподобной структуры. Атомы S занимают все S-положения, как в вюрците. Три атома Zn заменены на два атома Al. На каждое незанятое положение приходится по четыре соседа с несвязанными орбиталями. Символ для Al_2S_3 — $3_20 6_3$. Композиционная формула удовлетворяет уравнению (8): $(2\cdot 3 + 1\cdot 0 + 3\cdot 6)/(2 + 1 + 3) = 4$. В общем, для *ДТС* — соединений $A_mB_n \ldots 0_p$, у которых 0 означает квадруполь несвязанных орбиталей, справедлива формула

$$(me_A + ne_B + \cdots)/(m + n + p) = 4. \quad (9)$$

Уравнение валентных электронов в этом случае можно переписать в виде

$$me_A + ne_B = 4\,(m + n) + N_{NBO}\,(m + n), \quad (10)$$

где N_{NBO} — среднее число несвязанных орбиталей на атом. Тогда уравнение валентных электронов для соединений с тетраэдрической структурой имеет вид

$$КВЭ = 4 - N_{NBO}. \tag{11}$$

Если КВЭ $<$ 4, то тетраэдрическая структура невозможна; КВЭ = = 4 — реализуется нормальная тетраэдрическая структура; КВЭ $>$ 4 — реализуется дефектная тетраэдрическая структура.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. ФАЗЫ ЮМ-РОЗЕРИ

Среднее число валентных электронов на атом (концентрацию валентных электронов КВЭ) можно вычислить по схеме, указанной в табл. 3. Примеры: CuBe имеет КВЭ = 3/2, Cu_5Si — КВЭ = = 9/6 = 3/2, а Ni_5Zn_{21} — КВЭ = 42/26 = 21/13.

Таблица 3. Схемы вычисления концентрации валентных электронов

Элемент	Валентность
Переходные элементы с незаполненными *d*-оболочками	0
Cu, Ag, Au (*d*-электроны)	1
Mg (*s*-электроны)	2
Zn, Cd, Hg (*d*-электроны)	2
Sn, Si, Ge (*p*-электроны)	4
Sb (*p*-электроны)	5

Как было показано в разд. 2.4, электронные соединения с КВЭ 21/14, 21/13 или 21/12 кристаллизуются в соответствующие структуры. Эти три группы относятся к так называемым фазам Юм-Розери. (табл. 4). На практике указанные отношения 21/14, (3/2), 21/13, 21/12 (7/4) являются интервалами, которые даже перекрываются, как это видно на рис. 6. Более того, число валентных электронов часто не вполне определенно. Следовательно, КВЭ только указывает область, в которой могут находиться указанные выше структуры. Массальский и Мицутани [39] попытались суммировать основные черты электронных структур фаз Юм-Розери в свете последних исследований (см. гл. 6 и 8).

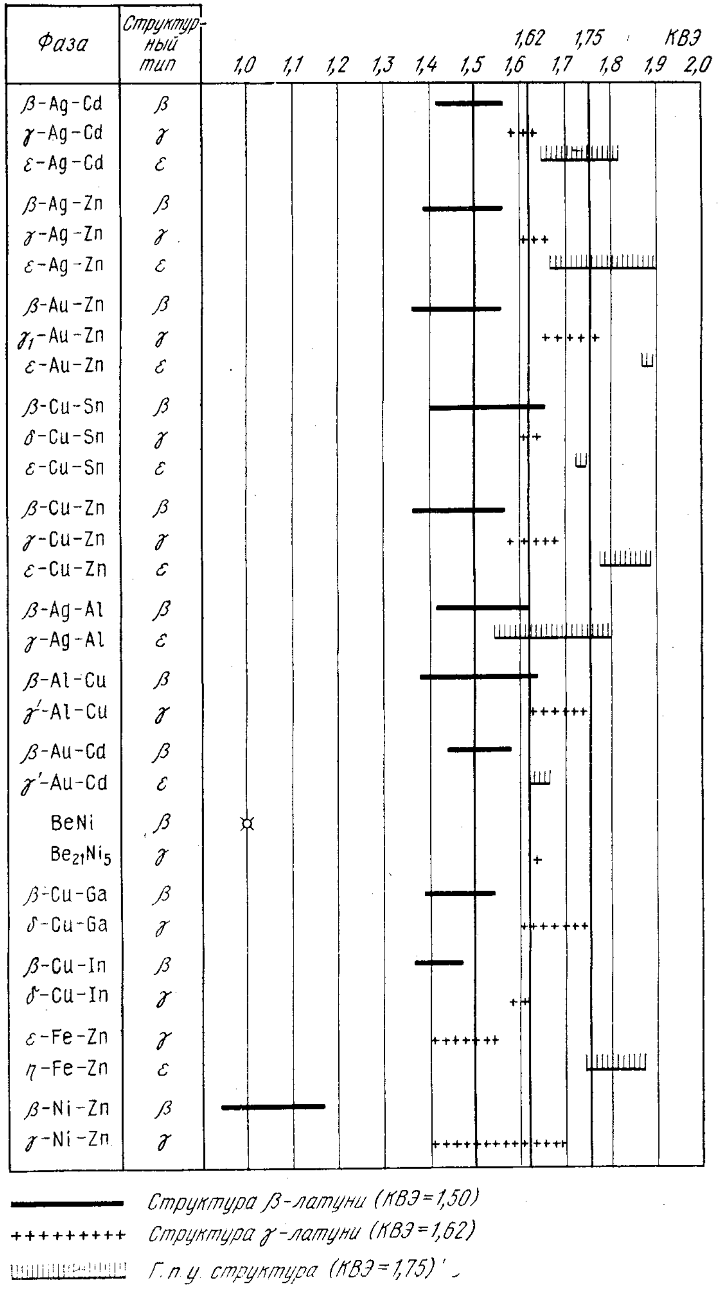


Рис. 6. Интервал существования некоторых фаз Юм-Розери [77]

Таблица 4. Некоторые представители фаз Юм-Розери

КВЭ=3/2			КВЭ=21/13	КВЭ=7/4
о. ц. к.	сложная кубическая (β-Mn)	г. п. у.	β-латуни *3	г. п. у.
CuBe	Cu_5Si	Cu_3Ga	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
CuZn	Ag_3Al	Cu_5Ge	Cu_5Cd_8	$CuCd_3$
Cu_3Al	Au_3Al	AgZn	Cu_5Hg_8	Cu_3Sn
Cu_3Ca *2	$CoZn_3$	AgCd	Cu_9Al_4	Cu_3Ge
Cu_3In *1		Ag_3Al	Cu_9Ga_4	Cu_3Si
Cu_5Si		Ag_3Ga	Cu_9In_4	$AgZn_3$
Cu_5Sn		Ag_3In	$Cu_{31}Si_8$	$AgCd_3$
AgMg		Ag_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Ag_3Sn
AgZn *2		Ag_7Sb	Ag_5Zn_8	Ag_5Al_3
AgCd *2		Au_3In	Ag_5Cd_8	$AuZn_3$
Ag_3Al *2		Au_5Sn	Ag_5Hg_8	$AuCd_3$
Ag_3In			Ag_9In_4	Au_3Sn
AuMg			Au_5Zn_8	Au_5Al_3
AuZn			Au_5Cd_8	Cu_3Sb *4
AuCd			Au_9In_4	Ag_3Sb *4
FeAl			Mn_5Zn_{21}	
CoAl			Fe_5Zn_2	
NiAl			Co_5Zn_{21}	
NiIn			Ni_5Be_{21}	
PdIn			Ni_5Zn_{21}	
XTl *5			Ni_5Cd_{21}	
			Rh_5Zn_{21}	
			Pd_5Zn_{21}	
			Pt_5Be_{21}	
			Pt_5Zn_{21}	
			$Na_{31}Pb_8$	

*1 Высокотемпературный рентгеновский анализ, проведенный Юм-Розери показал, что β-фаза Cu—In имеет простую о. ц. к. структуру. Она представляет собой твердый раствор со средней концентрацией более близкой к Cu_4In, чем к Cu_3In, но на стороне, богатой In, твердый раствор простирается почти до Cu_3In, что отвечает КВЭ=3/2.

*2 В определенных случаях при разных температурах можно наблюдать разные структуры для одних и тех же КВЭ. Так Ag_3Al имеет о. ц. к. структуру при высоких температурах, г. п. у. — при промежуточных температурах и структуру β-марганца при низких температурах.

*3 Фазы с искаженной структурой γ-латуни наблюдали в системах Cu—Si, Au—Al и Cr—Al. В Au—Ga и Au—Hg фазы, наблюдаемые при КВЭ=21/13, имеют неизвестную структуру. Фазы типа γ-латуни, но с вакантными местами в решетке, встречаются в Pd—In, Ni—In и Ni—Ga [30].

*4 Иногда включают, хотя в действительности КВЭ=8/4.

*5 Возможно MgTl, CaTl и SrTl, как соединения одновалентного Tl.

4.2. СОЕДИНЕНИЯ ТИПА РАСТВОРА ВНЕДРЕНИЯ

Эта группа соединений включена в настоящий раздел, касающийся электронных соединений в связи с тем, что в их образовании важную роль играет концентрация валентных электронов. Здесь необходимо учитывать и другие факторы, и на них мы остановимся ниже.

4.2.1. Определение

Соединения типа растворов внедрения обычно определяют как соединения переходных металлов (T) с относительно большими атомными радиусами с неметаллами (X), имеющими маленькие

атомные радиусы (X— H, B, C, N, O). Атомы X занимают места в промежутках матричной структуры из атомов T. Хэгг [25] рассматривал вопросы формирования этих соединений преимущественно с геометрических позиций. Благоприятное отношение радиусов R_X/R_T для большинства известных междоузлий подчиняется правилу Хэгга:

0,23 — тетраэдрическое междоузлие, КЧ = 4, 0,41 — 0,59 — октаэдрическое междоузлие, КЧ = 6.

Если радиус неметаллического атома относительно большой по сравнению с атомами переходного металла — более 0,59 (как в случае боридов и силицидов), то образуются сложные структуры. Более того, если геометрический подход применим, то можно ожидать подобное поведение и в случае кислорода с относительно маленьким радиусом $0{,}6 \cdot 10^{-10}$ м. Однако это наблюдается редко, потому что кислород из-за своей сильной электроотрицательности ($R_{O^{2-}} = 1{,}32 \cdot 10^{-10}$ м) стремится образовывать ионные связи.

Следовательно, должны существовать и другие факторы, определяющие образование этих соединений, такие как КВЭ, тип связи и т. д.

4.2.2. Взаимосвязь между КВЭ и структурой соединений типа раствора внедрения

Рассмотрим количество валентных электронов на атом, включая также и валентные электроны неметалла. При этом видно четкое соотношение между структурой и КВЭ этих соединений, что показано в табл. 5. Видно, что КВЭ от 4 до 6 благоприятна

Таблица 5. Система структур соединений типа раствора внедрения[42]

Расположение	Соединение металл/элемент внедрения	КВЭ
о. ц. к.	Ti *, Zr *, Hf *	4
	V, Nb, Ta	5
	Cr *, Mo, W	6
г. п. у.	V_2C, Nb_2C, Ta_2C/Re	7
	Nb_2N, Ta_2N	7,5
	Mo_2C, W_2C/Re, Os	8
г. ц. к.	TiC, ZrC, HfC/Fe *	8
	Mo_2N, W_2N	8,5
	VC, NbC, TaC/Co *, Rh, Ir	9
	TiN, ZrN, HfN	9
	VN, $NbN_{0,94}$/Ni *, Pd, Pt	10
гекс. примитивная	WC, NbN	10

* Известны и другие модификации.

для формирования о. ц. к. структур; от 7 до 8 — для г. п. у. структур, а от 8 до 10 — для г. ц. к. структур. Следует отметить, что г. п. у. структура характерна для составов T_2X в интервале КВЭ от 7 до 8. Если КВЭ >8, как в случае Mo_2N и W_2N, то реализуется г. ц. к. структура. Это справедливо и для чистых металлов. Их стабильность можно вычислить по зонной структуре [49] (см. гл. 6, разд. 7.3). Это правило справедливо также и для сложных соединений [42], как это показано на рис. 7 для квазитройной системы TiC—TaC—WC, в которой *стабильность кубических фаз определяется по линии постоянной КВЭ, даже когда отношения атомных радиусов не удовлетворяют правилу Хэгга.*

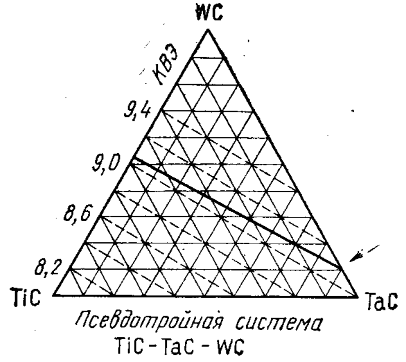


Рис. 7. Область стабильности кубического TiC—WC твердого раствора (стрелкой показан предел существования кубической фазы при 1400 °C) [42]

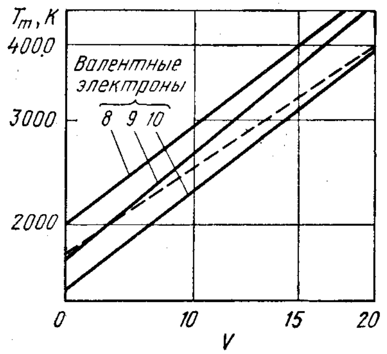


Рис. 8. Температура плавления T_m металлов и соединений внедрения в зависимости от молярного объема [42]

4.2.3. Зонные модели

Свойства твердых тел определяются, главным образом, состоянием электронов в кристалле. Чем больше информации мы имеем, тем более точно могут быть определены свойства материала. Однако обычно довольно сложно объединить данные, полученные из теоретических моделей, с теми, которые представляют практический интерес [36]. Для кубической структуры, характеризующейся высокой симметрией решетки, можно вычислить электронные состояния, хотя результаты, имеющиеся в литературе, иногда довольно противоречивы (см. гл. 6).

Для гомологических и изоморфных материалов, свойства которых зависят преимущественно от количества электронов, отданных компонентам (для заполнения их состояний), хорошие результаты дает «модель жесткой зоны». В кубических соединениях типа раствора внедрения валентные электроны сначала заполняют энергетическую зону, которая образована комбинацией *p*-состояний атомов неметалла и *d*-состояний атомов металла. Заполнение этой энергетической зоны вначале увеличивает силы связи. В дальнейшем эти электроны будут заполнять не участвующие в связи (*d*) и слабо связанные (*p*, *d*) области зонной структуры. В переходной области, то есть между 8 и 9 валентными электронами достигается максимальная сила связи. Перекрытие зон является причиной реализации металлической проводимости. Рассмотрим пример корреляции между числом электронов и точкой плавления T_m [42]. Согласно уравнению Лидемана

$$T_m = K_m M \theta^2 V^{2/3}, \tag{12}$$

где θ — температура Дебая; K_m — постоянная; V — молярный объем; температура плавления зависит от силы связи ($M\theta^2$), атомного и молярного, объемов, соответственно. Согласно зонной модели сила связи мало меняется для данной КВЭ. В этом случае температура плавления прямо связана с молярным объемом. На рис. 8 показана эта тенденция для КВЭ 8, 9 и 10 (карбидов, боридов, нитридов и металлов). Аналогично можно вывести связь для упругости и твердости в этой группе соединений.

4.2.4. Модель Мидена для гидридов металлов

Гидриды металлов вызывают интерес благодаря своим свойствам, в частности, как материалы — накопители энергии. Возникает вопрос, будет ли определенный металл сплавляться или поглощать водород. Модель Мидема дает некоторое разъяснение по этому поводу [43].

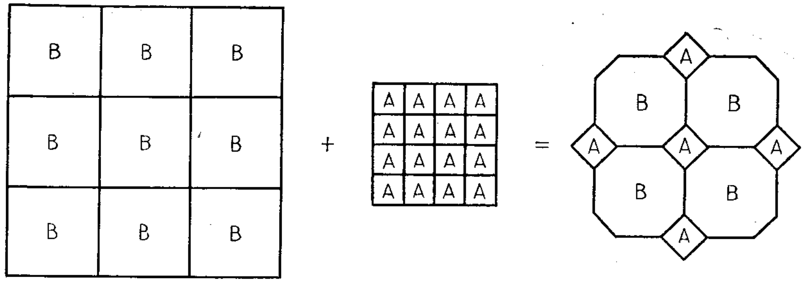


Рис. 9. Атомы в металлах *A* и *B*. Сплав *AB* считается состоящим из атомных ячеек, которые подобны ячейкам в чистых металлах *A* и *B* [43]

Модель для бинарных соединений. Если два элемента реагируют друг с другом, возникает два противодействующих энергетических эффекта. *Ячейки Вигнера—Зейтца* этих элементов будут взаимно проникать друг в друга, как показано на рис. 9. Теплота образования

$$\Delta H = P(\Delta\Phi^*)^2 + Q(\Delta n_{WS}^{1/3})^2, \tag{13}$$

где P и Q — константы. Первый член обусловлен разницей в химических потенциалах ($\Delta\Phi^*$) металлов A и B, приводящей к перераспределению заряда, и представляет собой отрицательный

(стабилизирующий) вклад в ΔH. Второй член обусловлен прерывистостью электронных состояний ($\Delta n_{ВЗ}$) на границе различных ячеек Вигнера—Зейтца (который должен быть сглажен); он дает положительный (дестабилизирующий) вклад в ΔH. Используя экспериментальные значения работы выхода для металлов, можно вывести $\Delta\Phi^*$, а используя объемные модули, выведем $\Delta n_{ВЗ}$. Модуль Мидема позволяет правильно предсказывать знак ΔH для всех гидридов переходных металлов, т. е. предсказывать, может ли образоваться соединение. Модель Мидема пригодна не только для гидридов. С помощью параметров этой модели ($\Delta\Phi^*$ и $\Delta n_{ВЗ}$) можно предсказать знак ΔH для бинарных систем.

Применение для тройных гидридов металлов. Мидема сумел количественно вычислить теплоты образования бинарных, а также тройных гидридов. В случае тройных гидридов вычисленные величины иногда обнаруживают некоторое несоответствие. Оно обусловлено тем фактом, что в данной медели не рассматривается кристаллическая структура соединения. В настоящее время предпринимаются попытки получить из параметров Мидема количественную структурную информацию [52].

4.2.5. Некоторые важные свойства соединений внедрения

— Твердость, хрупкость и высокая температура плавления соединений типа раствора внедрения такие же, как и в материалах с ионной и ковалентной связью.

— При высоких температурах их механические свойства сходны с механическими свойствами металлов, т. е. они мягкие и пластичные.

— Их твердость велика, сильно меняется со стехиометрией, этот факт объясняется связью p-электронов неметалла с d-электронами переходного металла.

— Механические свойства указывают на наличие ковалентной связи между p-электронами неметалла и d-электронами металла. Электронные свойства указывают на металлический характер связи между d-электронами металла. Металлическая связь d—d несколько иная по сравнению с такой же связью в металлическом элементе. Расстояния между атомами металла немного больше, симметрия тоже другая. Не ясно, играет ли какую-либо роль иная связь.

— Проводимость и блеск такие же, как в металлах. Электросопротивление при 300 К такое же, как в переходных металлах или меньше и составляет, мкОм·см: 7 для ZrN; 42 для Zr; 2,6 для Al; 17 для Cu.

— Температура плавления обычно очень высока.

— Некоторые соединения имеют высокую температуру сверхпроводящего перехода: 17,5 К в $NbC_{0,3}N_{0,7}$ (типа NaCl); Pd, Pd—Ag и Pd—Cu сверхпроводниками не являются, но при внедрении водорода они становятся сверхпроводящими.

— Бориды и фосфиды переходных металлов, которые можно получить в аморфном состоянии быстром охлаждением, обладают такими же механическими и электрическими свойствами, как и стали (см. гл. 16).

5. СОЕДИНЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕСЯ РАЗМЕРНЫМ ФАКТОРОМ

5.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Как было показано ранее, структура интерметаллических соединений определяется рядом факторов. Поиски общих закономерностей предпринимались рядом авторов. Большинство их заключений применимо лишь для одного или нескольких типов структур. Вильярс и Джерджис [70, 71] исследовали 106 известных типов бинарных структур, содержащих более, чем по 5 представителей; 85 % из них подчинялись следующим закономерностям.

1а. *Связь между межатомным расстоянием и средним концентрационно-взвешенным атомным радиусом*

Межатомное расстояние d_{AB} обозначает кратчайшее расстояние между атомом A и атомом B, которое зависит от всех постоянных решетки. Средний концентрационно-взвешенный атомный радиус $\bar{R}$ для соединения A_mB_n равен $(mR_A + nR_B)/(m + n)$, при этом обычно считается, что $m < n$. Здесь был обнаружен весьма существенный фактор корреляции: 37 типов соединений имели корреляционные факторы в интервале от 0,99 до 1,00.

1б. Подобная корреляция была обнаружена между объемом элементарной ячейки $V_{э.я}$ и *средним концентрационно-взвешенным* атомным объемом $\bar{V}$, который определяется по формуле $\bar{V} = (m V_A + nV_B)/(m + n)$ для соединения A_mB_n, где V_A и V_B — атомные объемы элементов A и B.

2. *Узкий интервал значений отношений осей и обобщенного фактора заполнения пространства*

Обнаружили, что отношения c/a, b/a и обобщенный фактор заполнения пространства для всех представителей структурного типа находятся в узком интервале. В определенных случаях заметного разброса значений отношения осей может быть выделен ряд структур. Одним из следствий описанных выше закономерностей является существование узких группировок, образованных представителями определенных структурных типов на обобщенной диаграмме «изозаполнение пространства — ($\bar{R}$—R_A/R_B)». Интервал заполнения пространства для типа Si_3W_5 равен 0,75—0,76. Среднее значение коэффициента заполнения пространства для 700 соединений различных структурных типов составляет 0,74 ± 0,04 (0,74 для г. ц. к. или г. п. у.). Этот факт подтверждает наличие плотной упаковки в структурах интерметаллических соединений (см. 2.2.1).

3а. *Связь между положением элементов в периодической таблице и их эквипозиционным расположением в структуре*

Существует определенная взаимосвязь между положением элемента в периодической таблице (s-, p-, d-, f-элемент) и его положением в определенных узлах кристаллической решетки, например, в структурном типе Si_3W_5 ($I4/mmm$) точечные положения $4a$ и $8h$ заняты только p-элементами, а $4b$ и $16k$ — только d- или f-элементами. Отношение p-элементов к d-(f-) элементам всегда составляет 3 : 5 и никогда не бывает равным 5 : 3.

3б. *Узкие группировки на изостехиометрической диаграмме бинарных комбинаций элементов*

На изостехиометрической диаграмме элементы принято располагать в соответствии с числом их s-, p-, d- и f-электронов; элементы A — вдоль вертикальной оси, а элементы B — вдоль горизонтальной оси. Для каждого структурного типа на диаграмме наблюдается узкие группировки. Такая диаграмма может быть использована при синтезировании бинарных интерметаллических соединений для выделения из большого числа всевозможных вариантов одного и двух возможных структурных типов с высокой вероятностью их существования [71].

4. *Группировки на графике КВЭ—Δx*

Обозначение группировок на графике КВЭ—Δx отражает электронные характеристики данного структурного типа; здесь $КВЭ = (m\ КВЭ_A + n КВЭ_B)/(m + n)$ — средняя концентрация валентных электронов, а $\Delta x = x_A - x_B$ — *разница в электроотрицательности.*

Примечание

С помощью пространственных карт структур удалось разделить известные бинарные соединения AB на различные структурные области [79, 80]. В работе [50] (см. гл. 6) предложена химическая шкала χ, с помощью которой можно характеризовать каждый атом в периодической таблице. Комбинируя χ_A и χ_B, можно получить карты кристаллических структур для бинарных соединений AB, которые более чувствительны к изменениям, чем пространственные карты структур и позволяют получить отличное разделение структур для 574 соединений.

Несмотря на изотропную природу полуэмпирической теории Мидема теплоты образования ΔH интерметаллических соединений и (вопреки взглядам, существующим в литературе) параметры $\Delta\Phi^*$ и $\Delta n_{\text{ВЗ}}$, используемые для предсказания знака ΔH, могут давать количественный вклад в наше понимание структурных явлений [52]. На карте ($\Delta\Phi^*$, $\Delta n_{\text{ВЗ}}^{1/3}$) хорошее разрешение достигается для бинарных систем, в которых существуют разные структурные типы, следовательно, при решении вопроса о структуре кристалла следует уделять большее внимание энергии образования интерметаллических соединений. Точки, соответствующие системам, в которых имеются фазы Лавеса (типа $MgCu_2$, $MgZn_2$,

$MgNi_2$); фазы типа $SiCr_3$, $TiAl_3$ и другие расположены на одной прямой линии на карте ($\Delta\Phi^*$, $\Delta n_{\text{ВЗ}}^{1/3}$), в то время как бинарные системы с фазами типа $MoSi_2$ распадаются на две линии, соответствующие двум группам фаз типа $MoSi_2$ с различными отношениями осей c/a и координатами. Указанные факты дают возможность объяснить многие структурные тенденции, которые можно заметить на фазовых диаграммах, например, почти полное исключение фаз типа $SiCr_3$ из 250 бинарных систем, в которых имеются фазы Лавеса, и фаз Лавеса из 87 бинарных систем с фазами типа $SiCr_3$.

5.2. ПРЕДСКАЗАНИЕ НОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Современная промышленность очень заинтересована в новых материалах, обладающих определенным комплексом свойств. Определенные структурные типы оказываются предпочтительными для специальных применений, например, структура A15 для сверхпроводящих материалов. Металловеды разрабатывают новые направления синтеза различных соединений — представителей определенных структурных типов. В синтезе новых фаз металлических сплавов может участвовать около 80 элементов. Если исключить инертные газы, галогены и актиноиды далее номера 93 (Np), то останется 84 элемента, которые для каждого структурного типа дают формальную вероятность получения 6972 комбинаций A_mB_n. При выборе наиболее подходящих компонентов обычно действуют интуитивно и методом проб и ошибок.

5.2.1. Метод Савицкого—Грибули—Киселева

В последних работах Савицкого и др. [54—57, 59] был предложен метод предсказания новых представителей различных типов структур сплавов. Для этого свойства элементов, а также известных представителей структурных типов изображают на многомерной диаграмме. Разработана соответствующая программа для ЭВМ, с помощью которой можно оценить общую картину в таком многомерном пространстве, разделив комбинации элементов на три категории: комбинации элементов внутри полученной области могут обладать данной структурой; вне ее, вероятно, имеют иную структуру, а на границе области эти структуры неразличимы.

С помощью этого метода был предсказан следующий ряд возможных комбинаций элементов: типа $MgCu_2$ (фаза Лавеса) — 2000; типа $CaCu_5$ — 1100; типа $SiCr_3$ (β-W) — 714, типа CsCl — 1500, типа σ-фаз — 156. Хотя использовались данные, характерные для каждого элемента, получившееся число новых представителей удивительно велико. Создается впечатление, что экстраполяции могут заводить слишком далеко.

5.2.2. Метод Вильярса—Джирджиса—Халингера

На основании известных закономерностей в интерметаллических соединениях [70, 71] был разработан еще один метод предсказания новых интерметаллических соединений [73, 74]. Для

установления соотношения между постоянными решетки и радиусами R_A и R_B атомов, участвующих в образовании соединения, для каждого структурного типа было использовано линейное отношение между наименьшим межатомным расстоянием d_{AB} и средним концентрационно-взвешенным атомным радиусом $\overline{R}$.

Тогда обобщенный фактор заполнения пространства может быть выражен в виде функции $\overline{R}$ и R_A/R_B. Представители данного структурного типа располагаются в узком интервале. Новые ожидаемые бинарные комбинации будут лежать в том же интервале и поэтому первый этап выбора основан на исключении соединений, находящихся вне данного интервала на диаграмме.

Второе уменьшение числа возможных кандидатов основано на использовании закономерности 3а (см. 5.1), касающейся связи между положением элементов в периодической таблице и их эквипозиционным расположением в структуре.

Третье ограничение определяется электронными характеристиками структурного типа (закономерность 4, разд. 5.1).

Следующее ограничение возникает при термодинамическом рассмотрении. Мидема [43] предсказал стабильные комбинации элементов и исключил нестабильные комбинации.

Интересно сравнить результаты описанных выше методов. Савицкий и др. предсказали 714 новых соединений типа $SiCr_3$ и 156 новых σ-фаз; Вильярс и др. предсказали соответственно 93 и 46 новых фаз; 79 % фаз, предсказанных Вильярсом, идентифицировано Савицким. Этот факт позволяет считать, что пригодны оба метода. Несколько меньшее число фаз, предсказанное Вильярсом, заслуживает внимания.

5.3. ФАЗЫ ЛАВЕСА

Многие бинарные, а также тройные соединения обладают одной из трех родственных структур с общей формулой AB_2: структуры типа $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$. Большинство оригинальных работ, посвященных исследованию этих фаз, было проведено Лавесом с сотр. [34, 35], поэтому целая группа фаз получила название *фаз Лавеса* [60].

Сплав $MgCu_2$ имеет кубическую решетку, содержащую 24 атома на ячейку, а $MgZn_2$ и $MgNi_2$ — гексагональные решетки с 12 и 24 атомами в ячейке соответственно; данные для этих кристаллов приведены в табл. 6. Компоненты *A* и *B* могут быть выбраны из любой группы периодической таблицы, причем в определенных случаях один и тот же элемент может действовать как компонент *A* в сочетании с металлом с меньшим диаметром атома или как компонент *B* в сочетании с металлом, у которого больший диаметр атома (например, $MgCu_2$ и $CaMg_2$).

Эти три структуры тесно взаимосвязаны и это легко понять, если рассмотреть атомные группировки, представленные на рис. 10 и 11 (А — большие атомы, В — меньшие атомы). Атомы А

Таблица 6. Кристаллографические данные * для структурных типов, рассматриваемых в настоящей главе

Структурный тип **	Пространственная группа; КЧ	Параметры атомов	Комбинации элементов ***
$MgCu_2$ Фаза Лавеса	г. ц. к. *Fd3m*; 24	Начало в $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ Mg : 8*a*, 0 0 0; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ Cu : 16*d*, $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}$; 5, 8$\frac{7}{8}\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}$	*s*, *p*—*d* *d*, *f*—*p*
$MgNi_2$ Фаза Лавеса	Гексагон. $P6_3/mmc$; 24	Mg (1) : 4*e*, 0 0 z; 0 0 $\bar{z}$; 0 0 $\frac{1}{2}+z$; 0 0 $\frac{1}{2}-z$, $z = 0{,}094$ Mg (2) : 4*f*, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}-z$, $z = 0{,}844$ Ni (1) : 6*g*, $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ Ni (2) : 6*h*, $x2x\frac{1}{4}$; $2\bar{x}\bar{x}\frac{1}{4}$; $x\bar{x}\frac{1}{4}$ $\bar{x}2\bar{x}\frac{3}{4}$; $2xx\frac{3}{4}$; $\bar{x}x\frac{3}{4}$, $x = 0{,}167$ Ni (3) : 4*f*, как для Mg (2), $z = 0{,}125$	*s*—*d* *f*—*s*
$MgZn_2$ Фазы Лавеса	Гексагон. $P6_3/mmc$; 12	Mg : 4*f*, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}-z$, $z = 0{,}062$ Zn (1) : 2*a*, 0 0 0; 00 $\frac{1}{2}$ Zn (2) : 6*h*, как для Ni (2), $x = 0{,}830$	*d*—*s*, *p* *f*, *d*—*d*

Структурный тип **	Пространственная группа; КЧ	Параметры атомов	Комбинации элементов ***
σ-фаза	Тетрагонал. $P4_2/mnm$; 30	A : $2a$, 0 0 0; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ B : $4g$, $x\bar{x}0$; $\bar{x}x0$; $\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}$, $x = 0{,}398$ C : $8i$, $xy0$; $\bar{x}\bar{y}0$; $\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}-y\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}+y\,\frac{1}{2}$; $yx0$; $\bar{y}\bar{x}0$; $\frac{1}{2}+y\frac{1}{2}-x\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-y\,\frac{1}{2}+$ $+x\,\frac{1}{2}$, $x = 0{,}537$; $y = 0{,}132$ D : $8i$, как для C, $x = 0{,}065$; $y = 0{,}262$ E : $8j$, xxz; $\bar{x}\bar{x}z$; $\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}+z$; $xx\bar{z}$; $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$; $\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-x\,\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{2}-z$, $x = 0{,}318$; $z = 0{,}248$	d—d
Cr_3Si	cP $Pm\,3n$; 8	Cr : $2a$, 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ Si : $6c$, $\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$	p, d—p
$PbMo_6S_8$ Фаза Шевреле	Ромбическ. $R\bar{3}$; ~14	0,92Pb : $1a$, 0 0 0 6S (1) : $6f$, xyz; zxy; yzx; $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; $\bar{z}\bar{x}\bar{y}$; $\bar{y}\bar{z}\bar{x}$, $x = 0{,}383$; $y = 0{,}126$; $z = 0{,}743$ 0,75S (2) : $2c$, xxx; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$, $x = 0{,}242$ 6Mo : 6f, как для 6S (1), $x = 0{,}227$; $y = 0{,}416$; $z = 0{,}562$	

Структурный тип **	Пространственная группа; КЧ	Параметры атомов	Комбинации элементов ***
$CaCu_5$	Гексагон. $P6/mmm$; 6	Ca : $1a$, 0 0 0 Cu (1) : $2c$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$ Cu (2) : $3g$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	s, d, f—d d—s
AlB_2	Гексагон. $P6/mmm$	Al : $1a$, 0 0 0 B : $2d$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}$	d, f—p d, f—d
$AlCu_2Mn$ Фаза Гейслера	г. ц. к. $Fm3m$ 16	Al : $4a$, 0 0 0 Mn : $4b$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ Cu : $8c$, $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$	
NiAs	Гексагон. $P6_3/mmc$ 4	Ni : $2a$, 0 0 0; 0 0 $\frac{1}{2}$ As : $2c$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$	d—p
Ni_2In	Гексагон. $P6_3/mmc$; 6	Ni (1) : $2a$, 0 0 0, 0 0 $\frac{1}{2}$ Ni (2) : $2d$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}$ In : $2c$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$	d—p
MnP	Ортором-бич. $Pnma$; 8	Mn : $4c$, $x\,\frac{1}{4}\,z$; $\bar{x}\,\frac{3}{4}\,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}-z$, $x = 0{,}005$; $z = 0{,}197$ P : $4c$, как для Mn, $x = 0{,}188$; $z = 0{,}569$	d—p

* Данные из работ [18, 38, 48, 71].
** Структурные типы расположены в порядке их рассмотрения в тексте.
*** Вначале меньший элемент.

располагаются в двойных слоях гексагональной сетки, причем каждый атом А верхнего слоя находится прямо над атомом А нижнего слоя. Для удобства разные двойные слои в $MgCu_2$ в направлении вдоль кубической диагонали обозначим X, Y и Z.

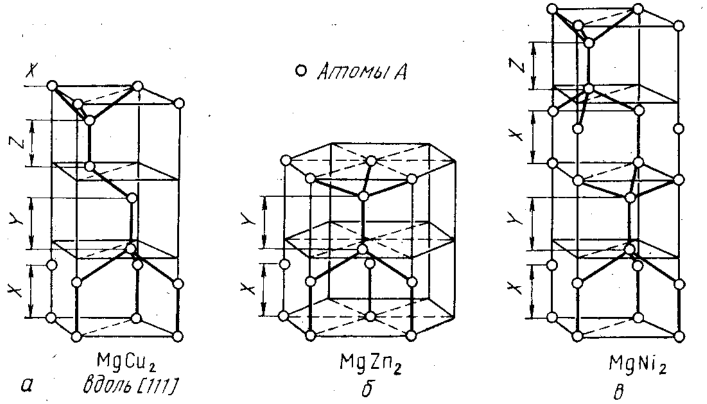


Рис. 10. Расположение атомов большого радиуса A в фазах Лавеса:

Структурный тип	Расположение	
	слоев атомов A	тетраэдров из атомов B
$MgCu_2$	XYZ XYZ (вдоль [111])	Соединенные точка с точкой
$MgZn_2$	$XYXY$ (вдоль [001])	Соединенные точка с точкой и базис с базисом попеременно
$MgNi_2$	$XYXZ$ $XYXZ$ (вдоль [001])	Смесь указанных выше группировок

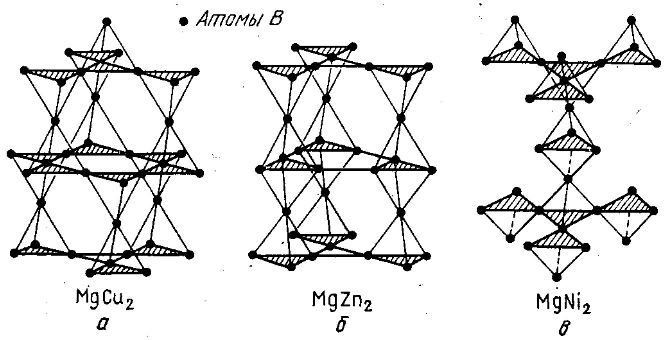


Рис. 11. Распределение атомов меньшего радиуса B и укладка тетраэдров в фазах Лавеса (см. рис. 10)

Атомы В расположены в углах тетраэдров. Расположение слоев и тетраэдров в пространстве приведено в таблице. Большие атомы А находятся в порах между тетраэдрами, образованными меньшими атомами В.

Складывается впечатление, что основной фактор, определяющий существование фаз Лавеса, обусловлен *геометрическими причинами* (размерным фактором), т. е. заполнением пространства наиболее удобным образом. Из рис. 12 следует, что расстоя-

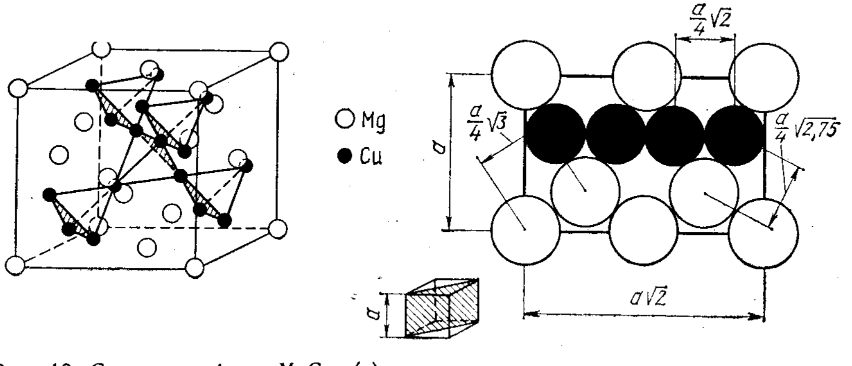


Рис. 12. Структура фазы $MgCu_2$ (a) и схематическое расположение атомов на плоскости (110) и кубической структуре $MgCu_2$ ($б$); большие круги — атомы A, маленькие — атомы B [60]

ние между атомами A в структуре $MgCu_2$ равно $^1/_4\, a\sqrt{3}$, а между атомами B — $^1/_4 a\sqrt{2}$. В случае максимального заполнения пространства атомы А должны соприкасаться друг с другом, тогда атомы B тоже будут касаться друг друга. Такое максимальное заполнение пространства происходит тогда, когда отношение атомных радиусов R_A/R_B = $= (3/2)^{1/2} = 1{,}225$. В действительности, отношение радиусов Гольдшмидта чистых элементов R_A/R_B в известных фазах Лавеса меняется от 1,05 до 1,68. Однако Двайт [11] высказал предположение, что радиусы Гольдшмидта чистых элементов не являются решающим фактором, определяющим образование той или иной из этих трех структур. Здесь важно только, чтобы атомы A были больше атомов B, и чтобы они могли соприкасаться или отдаляться друг от друга для достижения идеального отношения 1,225. Кроме того, существуют и такие комбинации AB_2, отношение радиусов компонентов которых находится строго в требуемом интервале, но которые тем не менее не образуют фаз Лавеса.

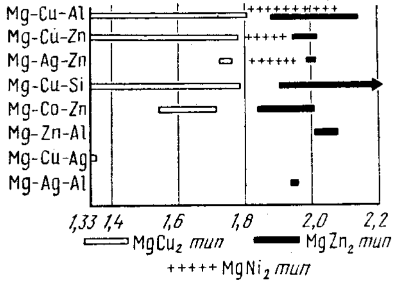


Рис. 13. Области гомогенности, выраженные через отношение числа валентных электронов к числу атомов некоторых тройных сплавов Mg [35]

Роль *электронного фактора* в образовании фаз Лавеса известна достаточно хорошо [35]. Было, например, показано [32], что

именно концентрация электронов определяет, какая из трех структур будет образована в псевдобинарной системе $MgCu_2$ и $MgZn_2$ с Al, Ag и Si (рис. 13). Это следует рассматривать как тенденцию, поскольку «классифицировать соединения в терминах их отношений электроны/атомы невозможно» [30].

5.4. СИГМА-ФАЗА

Сигма-фаза (σ-фаза) — твердая, хрупкая и немагнитная при обычных температурах. В жаропрочных сплавах и сложных сталях, содержащих хром, при термообработке или вследствие недостаточного контроля за составом сплава может выделяться σ-фаза, способствующая ухудшению механических свойств материала, поэтому эта фаза должна быть хорошо изучена.

Эта фаза обычно встречается в системах, содержащих переходные элементы. Характерной чертой этой фазы является то, что интервал ее гомогенности широк, а температурный интервал стабильности разный в различных системах. Образование и стабильность этой фазы определяются и размерным, и электронным факторами (см. также 5.1).

5.4.1. Кристаллическая структура

Сигма-фаза относится к тетрагональной системе и имеет 30 атомов на ячейку (см. табл. 6). Ее структура может быть описана

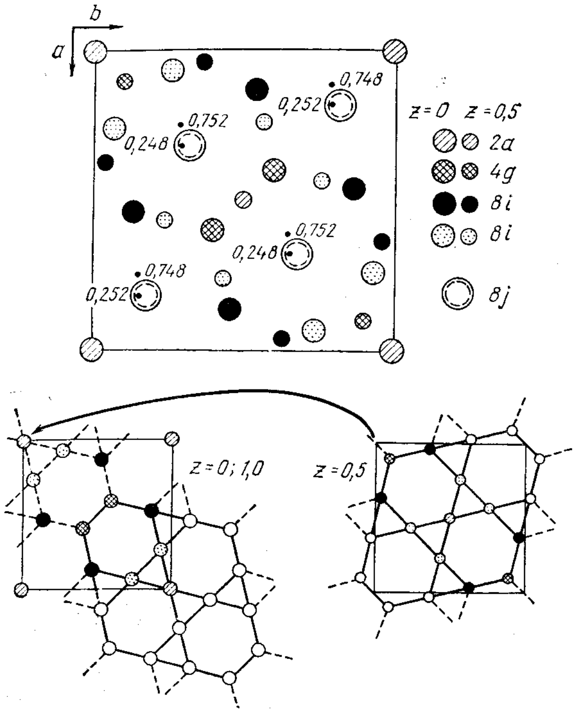


Рис. 14. Описание структуры σ-фазы с помощью сеток Кагоме: ячейка (*а*) и укладка сеток Кагоме (*б*); проекция на плоскость (001)

с помощью укладки сеток Кагоме при 0 и 0,5, которые повернуты на 90° относительно друг друга. Атомы при $z \approx 0{,}25$ лежат в промежутках между этими сетками и их гексагональными порами, как это показано на рис. 14. В структуре фазы такое расположение атомов повторяется вдоль оси *с*.

В кристаллической решетке σ-фазы имеется 5 точечных положений, *упорядочение атомов* по имеющимся позициям было описано в работе [61]. Результаты исследований показали, что элементы левее колонки Mn в периодической системе (элементы *А*) занимают преимущественно позиции с КЧ = 15 и 16. Элементы справа от колонки Mn (элементы *В*) занимают позиции с КЧ = 12, а любые виды смеси — позиции с КЧ = 14. Кроме того, Mn и Re могут вести себя и как элементы *А*, и как элементы *В* в зависимости от того, с какими элементами они сплавлены Обнаружено, что Si и Al занимают позиции с КЧ = 12. Тот факт, что элементы *А* занимают преимущественно положения с более высокими координационными числами, может быть связан с большими размерами их атомов, но может быть и следствием их электронной структуры.

5.4.2. Электронный фактор

Некоторые авторы рассматривают σ-фазу как *электронное соединение*. Так в работе [5] предполагали, что составы σ-фаз определяются концентрацией электронов (210 электронов на элементарную ячейку) или средним числом валентных электронов на атом (7), а в работах [22, 23] было показано, что для среднего состава известных σ-фаз можно получить 6,93 электрона на атом. Вторая зона Бриллюэна содержит 6,97 электронов на атом, что согласуется с этими предположениями. Однако в работе [2] было высказано сомнение в том, что средняя валентность металлических атомов может достигать семи, и предполагалось более вероятным, что средняя валентность металлических атомов близка к 5,76. Эта величина была выведена при оценке наблюдаемых межплоскостных расстояний.

5.5. ФАЗЫ КАСПЕРА

Каспер обнаружил, что некоторые из известных фаз (например, σ-фаза) могут быть образованы из неправильных тетраэдров, заполняющих пространство. Эти фазы называются *фазами Каспера*. Каспер с сотр. [16, 17, 31] изучали полиэдры, которые характеризуются следующими чертами: имеют исключительно треугольные грани; выпуклые; в одном углу соединяется 5 или 6 ребер.

Этим условиям могут удовлетворять лишь 4 полиэдра, их геометрические характеристики представлены в табл. 7 и на рис. 15.

Если *каждый* атом в структуре окружен полиэдрами Каспера, то можно соединить центральный атом с углами треугольных граней этих полиэдров. Это означает, что полиэдры могут быть подразделены на тетраэдры (искаженные). Эти искаженные тетраэдры заполняют все пространство без вакансий. Примерами таких

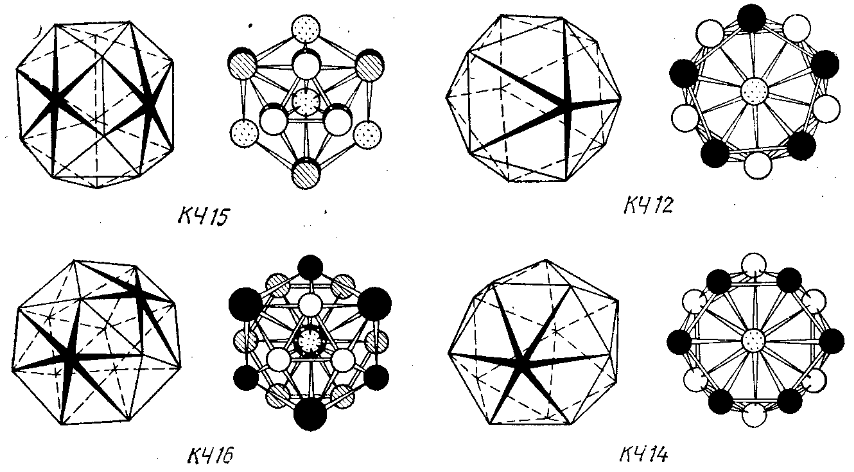


Рис. 15. Полиэдры Каспера

структур являются σ-, μ- и Р-фазы и Fe_7W_6. Фаза σ имеет пять точечных позиций: две из них окружены 12-полиэдрами Каспера, две — 14-полиэдрами Каспера и одна — 15-полиэдром Каспера. Следовательно, эту структуру можно описать как построенную из искаженных тетраэдров.

Таблица 7. Геометрические характеристики координационных полиэдров Каспера

Тип	Координация			
	12	14	15	16
Идеальная точечная симметрия	Y_h—$\bar{5}\bar{3}$ ($2/m$)	D_{6d}—$\bar{1}\bar{2}\cdot 2m$	D_{3h}—$\bar{6}m2$	T_d—$\bar{4}3m$
Координаты вершин, поверхностей 5 (6)	12 (—)	12 (2)	12 (3)	12 (4)
Количество граней	20	24	26	28
Количество ребер	30	36	39	42

5.6. ПРОЧИЕ ФАЗЫ

Существует большое число структурных типов, которые мы не можем обсудить в этой главе. Некоторые из наиболее часто встречающихся приведены ниже:

Структурный тип	Пространственная группа	Число атомов в ячейке
$C11_b$, $MoSi_2$	$I4/mmm$	6
$C16$, $CuAl_2$	$I4/mcm$	12
DO_{22}, $TiAl_3$	$I4/mmm$	8
$D8_8$, Mn_5Si_3	$I4/mcm$	16
$D8_1$, B_3Cr_5	$I4/mcm$	32
$D8_m$, Si_3W_5	$I4/mcm$	32

6. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Большое число имеющихся публикаций отражает возрастающий интерес к сверхпроводникам типа А15. Продолжаются всесторонние попытки увеличить T_c выше самого высокого достигнутого в настоящее время значения 23 К. На основании критического рассмотрения был сделан вывод [37], что величина T_c может достигать 28—40 К. Целью настоящего раздела является представить обзор связи между структурой и сверхпроводимостью.

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1.1. Сверхпроводимость

Сверхпроводимость характеризуется прежде всего исчезновением электросопротивления ниже температуры сверхпроводящего перехода (T_c). Сравнение между сопротивлением меди и сопротивлением сверхпроводящего материала показывает, что сопротивление последнего меньше по крайней мере в 10^{17} раз.

Явление сверхпроводимости в целом понятно. Однако для технического использования необходимо знание разных параметров, а вычисление T_c, H_c и J_c пока невозможно.

6.1.2. Критическое магнитное поле

Сверхпроводящие тела ниже T_c обладают совершенным диамагнетизмом и не впускают магнитное поле до некоторого критического значения H_c, после чего они переходят в несверхпроводящее состояние. Величина H_c зависит от температуры.

6.1.3. Критическая плотность тока

Выше критической плотности тока J_c сверхпроводимость исчезает и сверхпроводник переходит в нормальное состояние. Величина J_c зависит главным образом от однородности материала.

6.1.4. Сверхпроводники I рода (мягкие)

К сверхпроводникам I рода относятся, как правило, чистые металлы. Сверхпроводники I рода обладают совершенным диамагнетизмом и не впускают магнитное поле вплоть до H_c, после чего переходят в нормальное состояние.

6.1.5. Сверхпроводники II рода (жесткие)

В сверхпроводниках II рода магнитное поле не «выталкивается» полностью выше значения H_{c1}, когда сверхпроводник находится в новом равновесном состоянии, Часть его все еще сохраняет сверхпроводящие свойства, а другая — не «выталкивает» магнитное поле. Такой сверхпроводник называется сверхпроводником со смешанным состоянием или *фазой Шубникова*. Сверхпроводимость исчезает, когда мы достигаем большей величины магнитного поля H_{c2}, после чего сверхпроводник переходит в нормальное состояние.

6.2. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СТРУКТУРЫ

Сверхпроводимость наблюдается более чем в 50 различных структурных типах. Некоторые из известных структурных типов интерметаллидов, обладающих свойством сверхпроводимости, представлены в табл. 8.

Таблица 8. Соединения разных структурных типов, обладающие свехпроводящими свойствами *

Структурный тип	Тип Браве	T_c**, K	Представитель	H_{c2}, кА/см
A1	г. ц. к.	7,19	Pb	~1,0
A2	о. ц. к.	9,26	Nb	3,4 при 0 K
Твердый раствор	о. ц. к.	10,00	NbZr	88 при 0 K
Твердый раствор	о. ц. к.	9,8	NbTi	112 при 0 K
A12 (α-Mn)	о. ц. к.	10,5	$NbTc_3$	—
A13 (β-Mn)	куб.	10,0	Mo_3Al_2C	125 при 1,2 K
A15 (Cr_3Si)	куб.	18,1	Nb_3Sn ***	196 при 0 K
A15 (Cr_3Si)	куб.	23,2	Nb_3Ge	307 при 0 K
B1 (NaCl)	г. ц. к.	17,9	Nb (C, N)	127 при 0 K
C15 (фаза Лавеса)	г. ц. к.	10,4	$(V, Nb)_2Hf_{0,75}$	250 при 0 K
C16 ($CuAl_2$)	тетр.	11,3	Zr_2Rh	—
C32 (AlB_2)	гекс.	11,2	$(MoZr)_2B_5$	—
$D5_c$ (Ru_2C_3)	о. ц. к.	17,0	$Y_{0,5}Th_{0,3}C_{1,55}$	—
$D8_b$ (FeCr, σ)	тетр.	15;8	$Mo_{0,25}Tc_{0,75}$	68
$E9_3$ (Fe_3W_3C)	г. ц. к.	11,8	Zr_3Rh	—
$L1_2$ (Cu_3Au)	куб.	10,4	La_3In	—
Халькогениды	ромб.	15,2	$PbMo_6S_8$	478 при 0 K

* Таблица взята из работы [53], некоторые поправки внесены автором.
** Максимально обнаруженные значения.
*** Nb_3Sn и V_3Si принадлежат к структурному типу A15; их температуры сверхпроводящего перехода равны 18,1 и 17 K соответственно; Cr_3Si, тоже относящаяся к структурному типу A15, сверхпроводимостью не обладает.

Интересно отметить, что соединения A15 (Cr_3Si) имеют наиболее высокие из известных температуры сверхпроводящего перехода. Следующая группа с высокими значениями T_c включает в себя интерметаллические соединения со структурой B1 (типа NaCl). Третья группа — халькогениды — имеет промежуточные T_c, но наиболее высокими критическими магнитными полями H_{c2} (для $PbMo_6S_8$ H_{c2} = 478 кА/см). В дальнейшем мы будем рассматривать только соединения A15 и фазы Шевреля (халькогениды).

6.3. СТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ A15

6.3.1. Описание структуры

Большинство представителей структурного типа A15 кристаллизуется в состав A_3B, где A — обычно переходный металл групп IV—VI, B — либо переходный, либо непереходный металл. Отношение радиусов компонентов лежит в интервале от 0,84 до 1,12, а среднее отношение в тех фазах, в которых $T_c > 10$ K, равно 1,004.

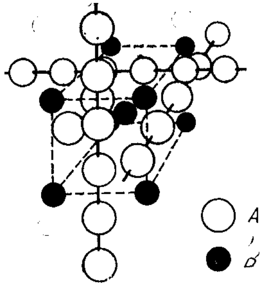


Рис. 16. Структурный типа Cr_3Si (A15)

На рис. 16 приведена структура A15, а в табл. 9 представлены некоторые структурные данные для V_3Ga — одного из представителей этого структурного типа. Атомы B образуют объемноцентрированную кубическую решетку. Атомы A располагаются в трех взаимно перпендикулярных цепочках, параллельных кристаллографическим осям. Эти цепочки расположены вдоль середин граней куба. В случае стехиометрической полностью упорядоченной решетки атомы A занимают положения $6c$, а атомы B — положения $2a$ в пространственной группе $Pm3n$ — 0^3 (223).

Атомы B окружены искаженными икасаэдрами атомов A (симметрия $m3$ — T_h), рис. 17, *а*, а атомы A окружены искаженными 14-полиэдрами Каспера (симметрия $\bar{4}2\ m$ — D_{2d}) из 10 атомов A и 4 атомов B (рис. 17, *б*).

Структуру можно описать упаковкой таких полиэдров Каспера.

Они разделяются треугольными гранями, образуя «полосы полиэдров». Идентичные «полосы» выше и ниже удерживаются вместе за счет разделения вершин этих полиэдров Каспера в направлении z (рис. 18).

Измеренная плотность соединений A15 больше, чем их компонентов, например ρ_{V_3Ga} = 6,6 г/см³, ρ_V = 6,0 г/см³, ρ_{Ga} = = 5,9 г/см³ [33].

Расстояние между атомами A в цепочке на 8—14 % меньше суммы их радиусов [58], что указывает на наличие ковалентных

Таблица 9. Структурные данные для V_3Ga

Структурный тип	Пространственная группа кристаллографической системы; КЧ	Параметры атомов
A15	Кубическая	V : 6*c*, $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$;
(β-*W*, Cr_3Si)	$Pm3n—O_h^3$ (223);	$\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{3}{4}0$; $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$
$a = 4{,}816_{\pm 1}$ Å	12	Ga : 2*a*, 0 0 0; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Атомы	Межатомное расстояние, Å		$(d_m - d_c)/d_m$, %
	вычисленное, d_c	измеряемое, d_m	
$V_1—V_1$	2,72 * (2,676) **	$0{,}5a = 2{,}41$	—13 * (—11) **
$V_1—V_2$	2,72 * (2,676) **	$a\sqrt{6}/4 = 2{,}95$	+8 * (+10) **
V—Ga	2,75 * (2,742) **	$a\sqrt{5}/4 = 2{,}70$	—2 * (—2) **

* Вычислено по радиусам Голдшмидта для КЧ=12: $R_V = 1{,}36$ Å, $R_{Ga} = 1{,}39$ Å.

** Вычислено по радиусам Полинга для КЧ=12: $R_V = 1{,}338$ Å, $R_{Ga} = 1{,}404$ Å.

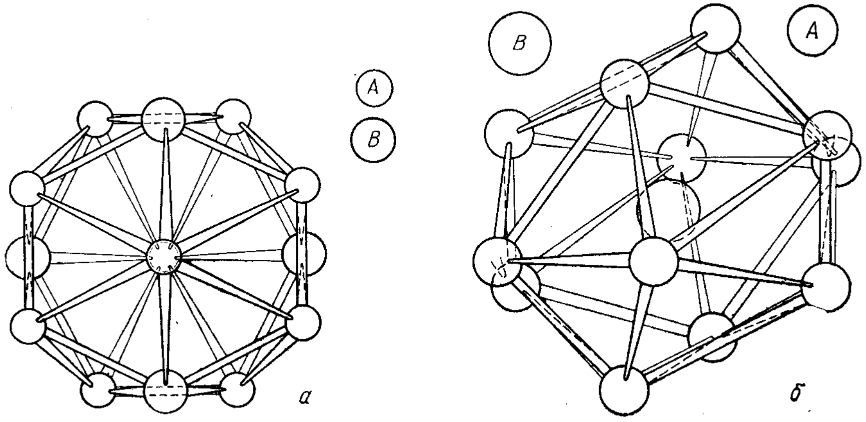


Рис. 17. Координационные полиэдры в структуре типа Cr_3Si для атомов *A* (*а*) и *B* (*б*)

связей и объясняет высокую плотность такой структуры. Этот вопрос мы обсудим позже.

Если посмотреть на эту простую структуру, то создается впечатление, что вообще все ясно. Однако постоянно возникают следующие вопросы:

— От чего зависит величина T_c?

— Как можно увеличить значение T_c?

— Почему соединение V_3Si — сверхпроводник (17 К), а Cr_3Si — нет, хотя и V и Cr соседи по периодической таблице? Или другой

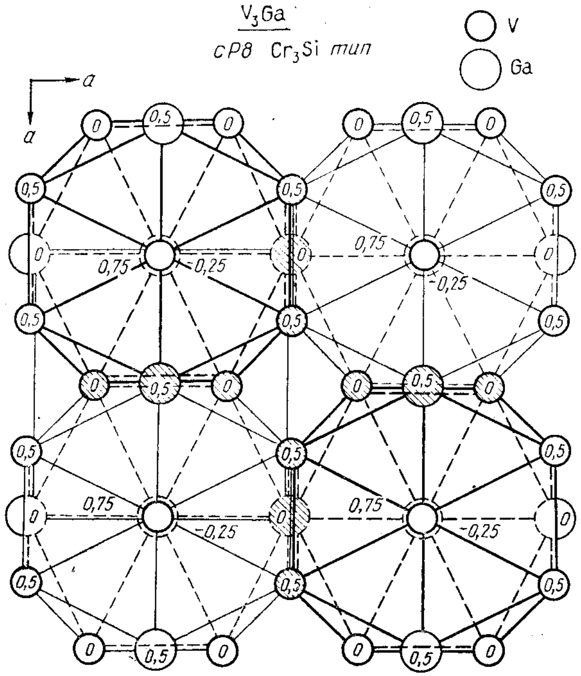


Рис. 18. Описание структуры Cr_3Si с помощью упаковки полиэдров [20]

пример: Nb_3Sn ($T_c = 18$ К) и V_3Sn ($T_c = 7$ К) имеют изоэлектронную структуру; V и Nb принадлежат к одной и той же группе. Чем же объяснить разницу в T_c?.

Поэтому чрезвычайно важно исследовать соотношение между сверхпроводящими свойствами и различными физическими параметрами этих соединений.

6.3.2. Поиск соотношений между T_c и различными параметрами

Соотношение e/a—T_c. В 1953 г. было установлено [40], что при поиске соединений с большими значениями T_c полезно использовать отношение *e/a* (число электронов на атом). С помощью

этого отношения были найдены многие сверхпроводящие фазы. Оказалось, что это отношение можно применять даже в случае тройных фаз (рис. 19) [20, 24]. При этом вновь возникает вопрос, почему некоторые соединения A15 с подходящим отношением e/a

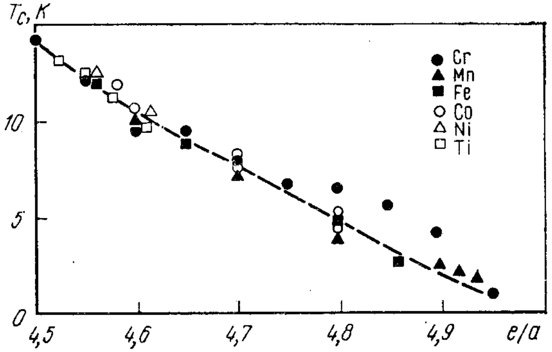


Рис. 19. Зависимость T_c от e/a для тройных соединений A15 (фазы $V_{75-x}TM_xGa_{25}$)

не являются сверхпроводниками, а другие соединения с одними и теми же значениями e/a имеют разные величины T_c, например Nb_3Sn (T_c = 18 K) и V_3Sn (T_c = 7 K), хотя их структура изоэлектронная (e/a = 4,75). Следовательно, на сверхпроводимость влияет не только отношение e/a. Причина указанных противоречий может заключаться и в том, что при таком рассмотрении не принимается во внимание кристаллическая структура соединений или их компонентов.

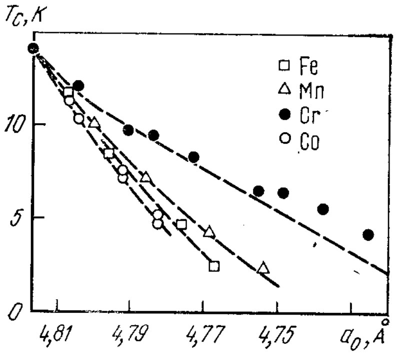


Рис. 20. Зависимость T_c от параметра решетки a_0 для тройных соединений A15 (фазы $V_{75-x}TM_xGa_{25}$)

Соотношение параметров решетки — T_c. В ряде работ [67, 68] подчеркивалась необходимость рассмотрения параметров решетки при изучении сверхпроводящих свойств соединений и был сделан вывод, что T_c является функцией только параметров решетки. Однако результаты исследований влияния высокого давления противоречат этому заключению [62]. Кроме того, оно оказалось неприемлемым и для тройных фаз (рис. 20) [18, 24].

В литературе приводятся и некоторые другие факторы, влияющие на T_c. Некоторые из них мы обсудим и начнем с зависимости T_c от параметра дальнего порядка.

6.3.3. Параметр дальнего порядка (S) и зависимость T_c

Этот вопрос изучался многими авторами: некоторые из полученных результатов приведены ниже (см. также гл. 8, разд. 10.3).

— При соответствующей термообработке T_c соединения V_3Ga повышается по мере увеличения S [14]. При отжиге образцов при низких температурах T_c V_3Au может быть увеличена в несколько раз, что может быть связано с увеличением степени дальнего порядка [27].

— При бомбардировке тяжелыми ионами и нейтронами T_c резко возрастает, что тоже может быть связано с параметрами дальнего порядка [3]. В связи с этим интересны и следующие результаты: в то время как в соединениях Nb_3Sn, Nb_3Al, Nb_3Ga и Nb_3Ge (тонкие пленки), V_3Si и V_3Ga при увеличении дозы облучения наблюдается примерно одинаковое и значительное уменьшение T_c, такая закономерность не характерна для Mo_3Os. При значении дозы облучения близкой к насыщению T_c Mo_3Os понижается лишь на 10 % [66], что указывает на нетипичную структуру группы A15 в данном случае.

— В V_3Ga максимальное значение T_c наблюдается для стехиометрического состава, т. е. максимального дальнего порядка, что согласуется с моделью «целостности A-цепочек» Вегера.

В работе [4] наблюдали отклонение от этого правила в случае V—Ir, Cr—Ir и V—Os; причем отклонение от «идеального» состава фактически способствовало увеличению T_c. Для фазы A15 V—Os этот эффект еще более поразителен, поскольку ~36 % мест A занято хаотически распределенными атомами B (Os). «Эти наблюдения противоречат предположению о том, что целостность A-цепочек существенна для получения максимальных температур сверхпроводящего перехода. Однако, если максимальные значения T_c получены из-за оптимальной степени смешения d-электронов, то такое поведение можно было бы ожидать. Следовательно, можно считать, что достижение характерной смеси волновых функций d-электронов в некоторых случаях может быть более важным для получения желаемых сверхпроводящих свойств, чем сохранение целостности цепочек атомов A» [4].

Эти выводы приводят к некоторой неопределенности в решении вопроса дальнего порядка. Объяснение, основанное на рассмотрении смеси волновых функций d-электронов, является не вполне удовлетворительным. Нельзя забывать возражений, приведенных в работе [75], где на основании измеренных интенсивностей [4, 69] были вычислены параметры дальнего порядка позиций A и B, что позволило установить тот факт, что позиции A характеризуются большим параметром порядка, а разупорядочение характерно преимущественно для мест B. Было также показано, что имеющиеся данные [4, 69] по дифракции рентгеновских лучей от порошков этих соединений не указывают на наличие беспорядка в соединениях A15, а фактически свидетельствуют

о беспорядке преимущественно позиций B. Это тоже является доводом в пользу модели целостности A-цепочек. Кто же прав? Для решения этого вопроса следует рассмотреть работы [63—65].

6.3.4. Плотность электронов и связь в структурах A15

В работе [65] исследованы монокристаллы V_3Si при комнатной температуре и 13,5 К и монокристаллы Cr_3Si при комнатной температуре. Одним из основных различий между V_3Si — хорошим сверхпроводником и Cr_3Si — несверхпроводником было то, что бесконечные цепочки атомов Cr в Cr_3Si находились в виде *рядов заряженных атомов*, а атомы V в аналогичных цепочках V_3Si связаны *ковалентными связями* друг с другом.

Этот факт позволяет выделить два класса структур A15: а) «типичные» структуры A15 — те, в которых имеются ковалентные связи, как в V_3Si (ковалентные связи в цепочках); б) «нетипичные» структуры A15 — те, в которых такие же связи, как в Cr_3Si (заряженные атомы в цепочках).

В работе [13] просуммированы оптимальные условия получения максимальных значений T_c для типичных и нетипичных соединений A15. Для того, чтобы получить максимальное значение T_c для типичных соединений A15, нужно иметь совершенный порядок и стехиометрический состав; для нетипичных соединений A15 нужны совершенный порядок и максимально возможное отклонение от стехиометрии. В случае сегрегаций *энергия упорядочения* (ε_0) должна быть меньше *энергии сегрегации* (ε_s), где ε_0 — минимальная энергия, необходимая для обмена атомов A и B, а ε_s — наименьшая энергия, при которой образуются сегрегации.

6.3.5. Влияние типа атомов на T_c

В работе [10] выделены несколько факторов, влияющих на температуру сверхпроводящего перехода: атомная масса, радиус атомов и другие, которые вместе можно представить в виде формулы

$$T_c = 19{,}6 T_A V_A / (M^{1/2} V_{A15}),$$

где T_A — температура перехода компонента A; V_A — атомный объем чистого элемента A; V_{A15} — атомный объем в фазе A15; M — средняя атомная масса соединения.

Из графика зависимости T_A от $T_A V_A/(M^{1/2} V_{A15})$ с удивлением можно увидеть, как подходит эта эмпирическая формула для вычисления температур перехода. Согласно ей можно ожидать, что гипотетическая стехиометрическая фаза Nb_3Si должна иметь еще более высокую температуру перехода, чем стехиометрическая фаза Nb_3Ge.

Можно сделать вывод, что для получения максимальных значений T_c следует обращать внимание на стехиометрический состав, совершенный порядок, подбор типа атомов и благоприятное отношение e/a.

6.4. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

В ряде исследований сверхпроводящие свойства соединений связываются не с кубической решеткой типа Cr_3Si, а с тетрагональной структурой, образованной при низких температурах в результате мартенситного превращения. Так, превращение мартенситного типа (определяемое методом дифракции рентгеновских лучей) наблюдалось в монокристаллах V_3Si при температурах выше критической точки T_c. Ниже температуры мартенситного превращения степень тетрагональности решетки (отношение осей c/a) постепенно становится больше, достигая конечного значения 1,0025. Структура Nb_3Sn в сверхпроводящем состоянии тоже тетрагональная с $c/a = 1{,}0042$. Мартенситное превращение в Nb_3Sn и V_3Si является фазовым превращением первого рода. Некоторые авторы отмечали резкое изменение теплоемкости и электросопротивления соединений V_3Si, V_3Ga, V_3Ge, V_3Sn и Nb_3Sn при низких температурах. Для соединений V_3X со структурой типа Cr_3Si найдена определенная взаимосвязь между температурой мартенситного превращения и температурой, соответствующей переходу в сверхпроводящее состояние ($T_m/T_c \sim 1{,}5$), как видно из следующих данных:

Соединение	V_3Si	V_3Ga	V_3Ge	V_3Sn	Nb_3Sn
T_c, К	16,8	14,1	6,9	3,7	18,0
T_m, К	23,5—28,6	20,6	10,0	5,4	36,0
T_m/T_c	1,4—1,7	1,5	1,45	1,46	2,0

Взаимосвязь между фазовым переходом и сверхпроводимостью подтверждается отсутствием такого превращения в V_3Ir ($T_c <$ $< 0{,}3$ К) вплоть до 4,6 К. Однако в некоторых сверхпроводящих образцах V_3Si мартенситное превращение не наблюдается. Не наблюдали фазового превращения и в обогащенных оловом образцах Nb_3Sn. Поэтому вопрос, касающийся связи между сверхпроводимостью соединений типа Cr_3Si и структурными превращениями, требует дальнейших исследований. Недавние рентгеновские исследования позволили установить существование мартенситного превращения в обогащенных оловом сверхпроводящих сплавах $Nb_3(Sn, Sb)$ [58].

6.5. ФАЗЫ ШЕВРЕЛЯ

Шеврель и др. [7] сообщили о получении соединений типа $M_xMo_3S_4$ (где M — Ag, Sn, Ca, Sr, Pb, Ba, Cd, Zn, Mg, Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Li, Na), а в работе [40] обнаружили, что соеди-

нения с M — Pb, Sn, Ag, Cu, Zn, Mg, Cd, Sc и Y являются сверхпроводниками с T_c равной 15,2; 14,2; 9,1; 10,9; 3,6; 3,5; 3,5; 3,6; 3,0 К соответственно. Это были первые соединения с некубической структурой с относительно высокими температурами сверхпроводящего перехода.

Их структуру можно описать с помощью группировок, построенных из блоков Mo_6S_8. Атомы S располагаются в углах тригонально искаженного куба, который содержит октаэдр плотно упакованных атомов Mo (рис. 21).

Эта особая упаковка единиц Mo_6S_8 составляет определенное число пор. «Большие» атомы, такие же как Pb, занимают исклю-

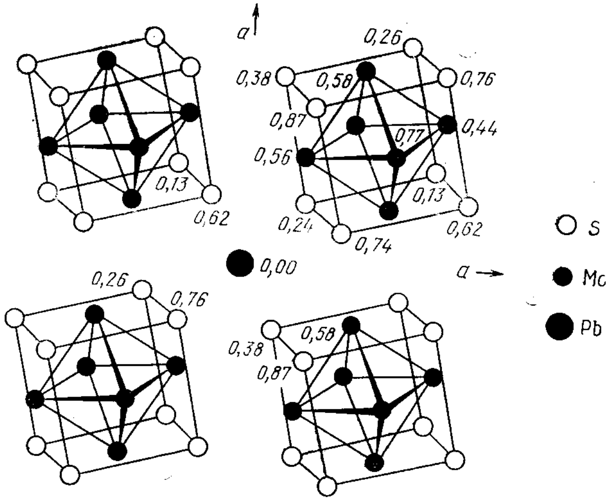


Рис. 21. Проекция структуры $PbMo_6O_8$ вдоль ромбоэдрических осей. Высоты перечисленных атомов даны в долях параметра элементарной ячейки

чительно большие поры в центре и образуют стехиометрическое соединение ($x \approx 1$), а маленькие атомы типа Cu могут частично занимать и малые позиции внедрения и приводить к образованию нестехиометрического соединения ($x > 1$). Сегодня известно много представителей этого структурного типа, являющихся сверхпроводниками [12, 78].

7. МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

7.1. ТИПЫ МАГНЕТИЗМА [1]

7.1.1. Диамагнетизм (атомный или молекулярный)

Диамагнитные материалы не обладают ни атомным, ни молекулярным постоянным магнитным моментом, $\chi^{dia} < 0$.

[1] См. также гл. 29.

7.1.2. Парамагнетизм (атомный или молекулярный)

Парамагнитные материалы обладают хаотически ориентированными элементарными постоянными магнитными моментами. Они могут быть ориентированы с помощью внешнего магнитного поля, $\chi^{para} > 0$.

7.1.3. Ферромагнетизм (зависящий от структуры)

Ферромагнетики характеризуются наличием спонтанного дальнего порядка атомных магнитных моментов, которые ниже *температуры Кюри* (T_C) расположены строго параллельно друг другу. Выше T_C из-за теплового движения система становится парамагнитной (рис. 22).

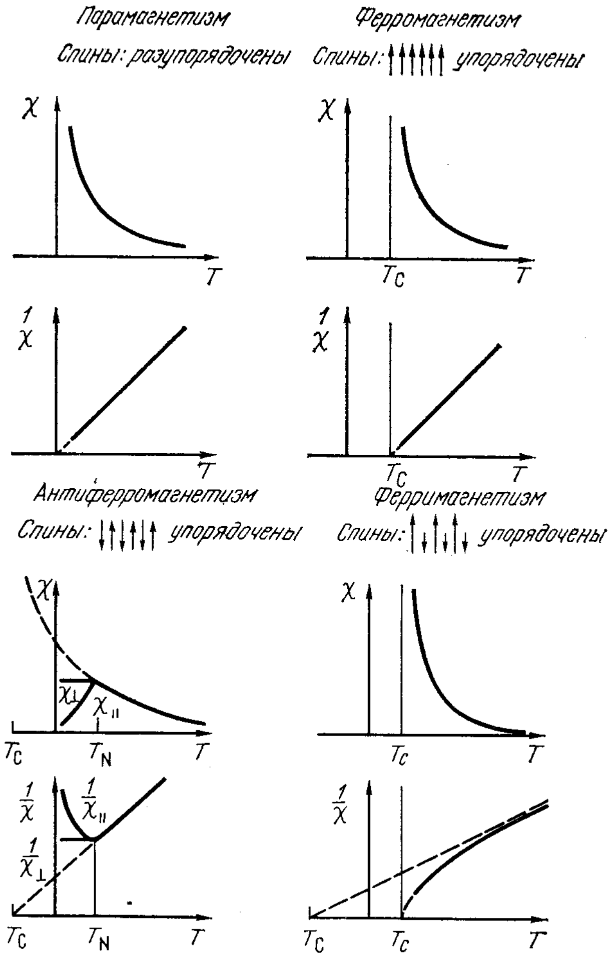


Рис. 22. Тип магнетизма

7.1.4. Антиферромагнетизм (зависящий от структуры)

Простейшими *антиферромагнетиками* являются те, две подрешетки которых состоят из магнитных моментов равной величины. Ниже температуры Нееля (T_N) магнитные моменты в каждой подрешетке устанавливаются параллельно друг другу и антипараллельное второй решетке, т. е. существует дальний порядок. Результирующий момент антиферромагнитного кристалла равен нулю (рис. 22). Существуют другие конфигурации антиферромагнетиков: спиральные, циклоидные структуры спинов и т. д., в общем, несоразмерные [19].

7.1.5. Ферромагнетизм (зависящий от структуры)

Ферримагнитные вещества обладают спонтанной намагниченностью ниже критической температуры (T_c). Суммарный момент получается вследствие неполной компенсации магнитных моментов двух или более подрешеток при их антипараллельном положении. Его можно рассматривать как особый случай антиферромагнетизма. Магнитные моменты подрешеток антипараллельны и не равны по величине (рис. 22). Ферромагнетики со структурой шпинели называют *ферритами*. Они представляют технический интерес из-за низкой электропроводности, что способствует уменьшению потерь на вихревые токи. Их применяют для сердечников трансформаторов, микроволновых устройств и т. д.

Некоторые примеры ряда структурных типов, обладающих магнитными свойствами, рассмотрим ниже. Это фазы Гейслера — фазы со структурным типом $CaCu_5$, AlB_2, NiAs, Ni_2In и MnP.

7.2. ФАЗЫ ГЕЙСЛЕРА

Магнитные соединения, которые кристаллизуются в структуры типа Cu_2MnAl называются *фазами Гейслера* (рис. 23, табл. 6).

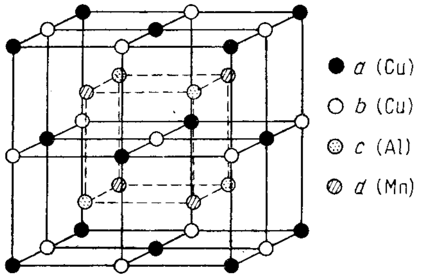


Рис. 23. Кристаллическая структура фаз Гейслера; указаны четыре точечные позиции

Эта структура стабильна выше 400 °С, но может быть заморожена закалкой до комнатной температуры. В случае Cu_2MnAl считают, что полный момент обусловлен спиновым моментом марганца, атомы которого имеют незаполненную 3*d*-оболочку (5 электронов). Магнитные свойства фаз Гейслера сильно зависят от упорядочения атомов. Кароли и Бландин [6] развили теорию, объясняющую сильное эффективное магнитное поле на ядрах Cu в сплавах Гейслера Cu_2MnAl и Cu_2MnIn, в которой предполагается, что магнитные моменты атомов марганца локализованы.

В работе [21] было выдвинуто предположение о том, что магнетизм фаз Гейслера обусловлен сверхобменом между атомами Cu и Al; такой механизм позволяет объяснить и взаимодействие атомов Mn на больших расстояниях, исключающих прямое обменное взаимодействие. Эти расстояния находятся в интервале от 4,08 до 4,55 Å [26].

7.3. СТРУКТУРНЫЙ ТИП $CaCu_5$

Структурный тип $CaCu_5$ кристаллизуется в гексагональную решетку пространственной группы *P*6/*mmm*, содержащую 1 молекулу в элементарной ячейке (рис. 24 и 25 и табл. 7):

Ca в 1*a*	$0\ 0\ 0$			
Cu в 2*c*	$\frac{1}{2}\ \frac{2}{3}\ 0,$	$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0;$		
Cu в 3*g*	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	

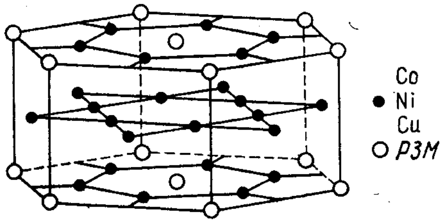


Рис. 24. Структурный тип $CaCu_5$

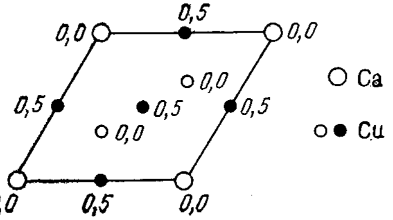


Рис. 25. Проекция ячейки $CaCu_5$ на направление [001]

Одним из наиболее важных представителей этого структурного типа является SmCo — очень хороший постоянный магнит. Его структура стабильна в интервале от 600 до 1200 °С. При более высоких температурах он плавится, а при более низких претерпевает эвтектоидное превращение. Этот температурный интервал стабильности сокращается для тяжелых редкоземельных элементов, таких как Er, и полностью исчезает в соединении Tm—Co. Магниты SmCo более подробно описаны в гл. 29, разд. 3.4.1.

7.4. СТРУКТУРНЫЙ ТИП AlB_2

Более 80 бинарных и множество тройных соединений кристаллизуются в *структурный тип AlB_2* (*P*6/*mmm*, C32):

атомы *A* в 1*a*	$0\ 0\ 0$	
атомы *B* в 2*d*	$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2},$	$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}.$

Маленькие атомы бора образуют сетку гексагональных колец, в порах которой находятся большие атомы Al (рис. 26).

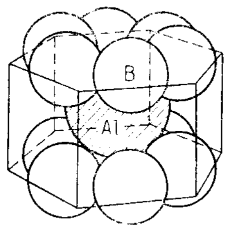


Рис. 26. Структурный тип AlB_2. В случае $HoGa_2$ положения Al занимают атомы Ho, а положения B — атомы Ga

Отношение радиусов R_A/R_B в этом структурном типе лежит между 0,97 и 1,81; $c/a =$ $= 0,59 \div 1,27$. Широкий интервал R_A/R_B способствует появлению большого числа представителей этого структурного типа.

Элементы, занимающие позиции 1*a*, принадлежат к группам IA, IIA, IIIB, IVB и VIIIT (см. рис. 2). Элементами, занимающими позиции 2*d*, являются Ni и Se или элементы групп IB, IIB, IIIT и IVT. Одним из представителей этого типа является $HoGa_2$. Это соединение является коллинеарным ферромагнетиком. Атомы Ho обладают антипараллельными магнитными моментами. На рис. 27 показаны ортогексагональная магнитная ячейка и химическая ячейка этого соединения [1].

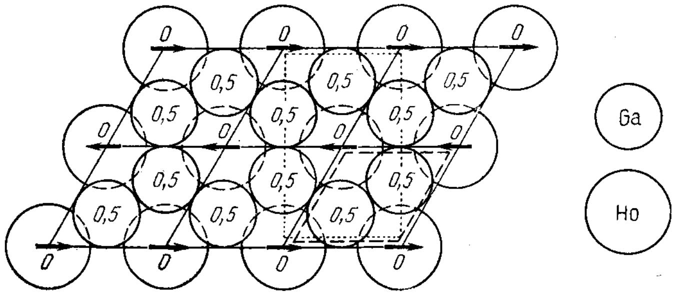


Рис. 27. Структура $HoGa_2$ (стрелки указывают магнитные моменты, пунктирные линии — магнитную элементарную ячейку, сплошные — кристаллографическую ячейку)

7.5. СТРУКТУРНЫЙ ТИП NiAs И СВЯЗАННЫЕ С НИМ СТРУКТУРЫ

В стороне от перечисленных выше структурных типов стоит другой класс магнитных материалов, образованных переходными металлами с неметаллами. Эти соединения имеют структуры типа NiAs ($B8_1$), Ni_2In ($B8_2$) или MnP (B31).

7.5.1 Структура NiAs

Кристаллографические данные для *структуры NiAs* представлены в табл. 6, а на рис. 28 показаны положения октаэдрических и тетраэдрических пор в этой структуре. На каждый атом As приходятся две тетраэдрические и одна октаэдрическая поры. Атомы As (*B*) выстраиваются в гексагональную плотную упаковку. Атомы Ni (*A*) заполняют октаэдрические позиции внедрения. Атомы Ni образуют друг с другом примитивную гексагональную решетку и лежат в слоях между слоями атомов As (*B*). Отношение радиусов R_A/R_B находится в пределах от 0,71 до 1,16; $c/a =$ $= 0,5 \div 1,96$. Элементы, занимающие позиции 2*c*, относятся к группам IIIB и IVB (*p*1 — *p*4). Позиции 2*a* заняты элементами IVT—IB (*d*2—*d*9) периодической таблицы (см. рис. 2). Элементы групп IIA (*s*2) не могут занимать позиции 2*a*, поскольку их электроны сильно связаны; элементы IIB (*d*10) должны служить *B*-партнерами B (т. е. позиции 2*c*). Некоторые из представителей этого структурного типа имеют область гомогенности.

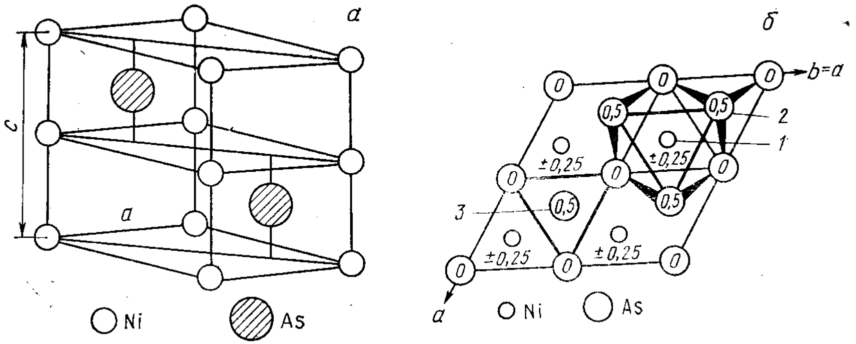


Рис. 28. Структура NiAs (*а*) и положение октаэдрических (*1*), тетраэдрических (*2*) и тригональных (*3*) пор в структуре NiAs (*б*); проекция на плоскость (001), начало ячейки сдвинуто

Соединение NiSb может содержать до 54,5 % (ат.) Ni, избыточные атомы Ni находятся в тригональных порах, поскольку октаэдрические поры уже заполнены. При избыточном количестве Sb (46,4 % Ni) из-за недостатка Ni некоторые октаэдрические поры остаются пустыми.

Связи A—B являются преимущественно ковалентными. В большинстве металлических соединений типа NiAs разница между длинами связи A—A и B—B меньше, чем в менее металлических связях, например, разница в межатомных расстояниях Fe—S и Fe—Fe в FeS равна 0,44 Å, а разница между расстояниями Co—Co и Co—Sb — лишь 0,02 Å.

7.5.2 Структура Ni_2In

Как показано на рис. 29, атомы Ni в *структуре Ni_2In* занимают позиции 2*a* (000, 001/2), а также позиции 2*d* ($^1/_3$ $^2/_3$ $^3/_4$, $^2/_3$ $^1/_3$ $^1/_4$) Кристаллографические длинные представлены в табл. 6.

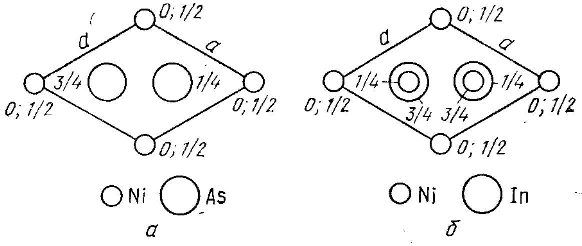


Рис. 29. Структуры NiAs и NiIn в проекции на плоскость (001); высоты даны в единицах *c*

7.5.3 Структура MnP

Кристаллографические данные для *структуры MnP* даны в табл. 6

7.5.4. Магнитные свойства

В структурах типа NiAs, Ni_2In и MnP атомы переходных металлов расположены близко друг к другу в линейной цепочке вдоль оси *c*, вследствие чего величина *c*/*a* в этих соединениях меньше идеального значения 1,633 для гексагональной плотной упаковки. Обнаружено, что магнитные свойства этих соединений, такие как намагниченность, характеристическая температура и другие сильно зависят от межатомного расстояния вдоль направления *c*.

В работе [15] проанализированы магнитные взаимодействия в соединениях типа B8 и выведены некоторые критические значения расстояний между атомами (Cr — 3,05 Å, Mn — 2,83 Å, Fe — 2,6Å), выше которых материалы являются ферромагнитными, например MnSb (*c*/2 = 2,89 Å), MnBi (*c*/2 = 3,06 Å), и ниже которых — антиферромагнитными, например CrSb (*c*/2 = = 2,72 Å). Однако заключения, выведенные на основании этих структурных рассмотрений, не всегда выполняются. Например, MnTe с большим значением *c*/2 (3,35 Å) — антиферромагнетик. Теоретическая модель, способная объяснить большую часть наблюдаемых экспериментальных данных, предложена в работе [9]. В этой модели предполагаются перескоки электронов между двумя сортами ионов, за счет чего ферромагнитный порядок моментов ионов энергетически стабилизируется.

ПРИЛОЖЕНИЕ. КРАТКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СИМВОЛОВ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Пространственные группы включают в себя полное описание симметрии кристалла. Порядок символов следующий: вначале тип решетки Браве (*P*, *A*, *B*, *C*, *I* или *F*), затем элементы симметрии для различных направлений в кристалле (см. таблицу). Например, в орторомбической системе элементы симметрии вдоль направления *a*, затем элементы симметрии вдоль направления *b* и затем вдоль *c* (4/*m*: четырехкратная ось симметрии и плоскость зеркального отражения перпендикулярно ей).

Кристаллографическая система	Положение символов			
	1	2	3	4
Триклинная	Тип решетки Браве	1 или $\bar{1}$	—	—
Моноклинная		Различные направления	—	—
Орторомбическая		[100]	[010]	[001]
Тетрагональная		[001]	[100]	[110]
Гексагональная		[001]	[100]	[210]
Кубическая		[001]	[111]	[110]

Символы 4*b*, 8*h* и другие называются символами точечных позиций. Структура кристалла определяется тем, как заняты эти точечные позиции атомами, молекулами или любыми «мотивами». Число четырех (8) означает, что в рассматриваемой элементарной ячейке имеется четыре (8) «мотива», буква *b* (*h*) указывает упорядочение этих точечных позиций в данной пространственной группе.

[1] Более подробно смотри International Tables for X-Ray Crystallographie v. 1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК[1]

К гл. 2а

1. AIGELTINGER, E., and H.E. EXNER, 1972, Z. Werkstofftechn. (J. Mater. Tech.) 3, 425.
2. ALDINGER, F., 1969, Metallography 2, 363.
3. ARZT, E., and H.F. FISCHMEISTER, 1979, Pract. Metallogr. 16, 547.
4. ASH, E.A., ed., 1980, Scanned Image Microscopy (Academic, London).
5. AXELROD, D., N.L. THOMPSON and T.P. BURGHARDT, 1983, J. Microsc. 129, 19.
6. AYDIN, J., and H.E. BÜHLER, 1981, in: Metallographie - Techniken der Gefügebeschreibung bie metallischen and keramischen Werkstoffen, eds. H.E. Bühler, K. Dieser and W.U. Kopp (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 35.
7. AYDIN, I., H.E. BÜHLER, G. ELSSNER and I. STAPF, 1983, Pract. Metallogr. 20, 105.
8. BANSAL, R.P., and A.J. ARDELL, 1972, Metallography 5, 97.
9. BARTZ, G., 1973, Pract. Metallogr. 10, 311.
10. BAUER, B., and H.E. EXNER, 1981, Stereolog. Jugosl. 3, Suppl. 1, 255.
11. BAUER, B., and A. HALLER, 1981, Pract. Metallogr. 18, 327.
12. BAUER, B., and J. PAUL, 1983, Pract. Metallogr. 20, in press.
13. BAUER, B., M. FRIPAN and V. SMOLEJ, 1982, in: Fracture and the Role of Interfaces, vol. 2, Fatigue eds. K.L. Maurer and F.E. Matzer (Engineering Materials Advisory Services, Warley) p. 591.
14. BEATON, C., and B. FILSHIE, 1983, Pract. Metallogr. 20, 31.
15. BECKERT, M., and H. KLEMM, 1976, Metallographisches Ätzen (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig).
16. BEDDOW, J.K., M.D. NASTA and G.C. PHILIP, 1980, in: Testing and Characterization of Fine Particles, eds. J.K. Beddow and T. Meloy (Heyden, London) p. 44.
17. BENESOVSKI, F., and A. IHRENBERGER, 1965, Pract. Metallogr. 2, 31.
18. BERAHA, E., 1970, Pract. Metallogr. 7, 131 and 242.
19. BERAHA, E., and B. SPIGHLER, 1977, Color Metallography ASM, Metals Park, OH).
20. BERG, U., 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 315.
21. BERKEY, E., 1973, in: Microstructural Analysis, Tools and Techniques eds. J.L. McCall and W.M. Mueller (Plenum, New York) p. 287.
22. BERNST, R., 1965, Pract. Metallogr. 2, 162.
23. BERTIN, E.P., 1970, Principles and Practise of X-ray Spectrometric Analysis (Heyden, London, and Plenum, New York).
24. BETGE, H., G. GERTH and D. MATERN, 1982, in: Electron Microscopy 1982, vol. 1 (Deutsche Gesellschaft für Electronenmikroskopie, Frankfurt) p. 69.
25. BEYER, H., 1974, Theorie und Praxis der Interferenzmikroskopie (Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig,).
26. BIGGS, W.D., 1970, in: Physical Metallurgy, 2nd Ed., ed. R.W. Cahn (North-Holland, Amsterdam) p. 655.
27. BIRNER, E., and R. LÖHBERG, 1980, Pract. Metallogr. 17, 14.
28. BLASCHKE, R., 1969, Beiträge electronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 12/1 (Verlag R.A. Remy Münster) p. 359.
29. BLASCHKE, R., and H. WALTINGER, 1971, Beiträge electronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 4/2 (Verlag R.A. Remy, Münster) p. 425.
30. BÖRSCH, H., C. RADELOFF and G. SAUERBREY, 1961, Z. Physik 464.
31. BOWMAN, M.J., and A.D. BOOTH, 1971, Metallography 4, 103.
32. BOYDE, A., 1973, J. Microsc. 98, 452.
33. BRINEN, J.S., 1974, J. Electron Spectrosc. 5, 377.
34. BROWN, R., and G.C. SMITH, 1982, Metallography 15, 269.
35. BRÜCKNER, J., 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 165.
36. BRÜMMER, O., and J. NIEBER, 1975, Microchim. Acta, Suppl. 6, 345.
37. BRÜMMER, O., J. HEYDENREICH, K.H. KREBS and H.G. SCHNEIDER, eds., 1980, Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen (Vieweg, Braunschweig).

[1] Дан в соответствии с оригиналом книги.

38. BUNDLE, C.R., and A.D. BARKER, 1977, Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Application (Academic, London).
39. BÜCKLE, H., 1964, BERG- UND HÜTTENMÄNN. MONATSH. 109, 72.
40. BÜCKLE, H., 1965, Mikroharteprüfung und ihre Anwendung (Verlag Berlin Union, Stuttgart).
41. BÜHLER, H.E., 1981, in: Microstructural Science, vol. 9, eds., G. Petzow, R. Paris, E.D. Albrecht and J.L. McCall (Elsevier North-Holland, New York) p. 19.
42. BÜHLER, H.E., and H.P. HOUGARDY, 1979, Atlas der Interferenzschichten-Metallographie (Deutsche Gesellschaft Metallkunde, Oberursel).
43. BÜHLER, H.E., and H.P. HOUGARDY, 1980, Atlas of Interference-Layer Metallography (Deutsche Gesellschaft Metallkunde, Oberursel, and The Metals Society, London).
44. BÜHLER, H.E., and D. KOSSEL, 1981, Pract. Metallogr. 18, 385.
45. CABONARA, R.S., 1973, in: Microstructural Analysis, Tools and Techniques eds. J.L. McCall and W.M. Mueller (Plenum, New York) p. 315.
46. CAHN, R.W., J.E. EVETTS, J. PATTERSON, R.E. SOMEKH and C.K. JACKSON, 1980, J. Mater. Sci. 15, 702.
47. CARLSON, T.A., 1975, Photoelectron and Auger Spectroscopy (Plenum, New York).
48. CHANG, S.L., H.J. QUEISSER, H. BAUMGART, W. HAGEN and W. HARTMANN, 1982, Phil. Mag. 46, 1009.
49. COLBY, J.W., 1977, in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum Press, New York, London) ch. 14, p. 529.
50. CONN, G.K.T., and F.J. BRADSHAW, 1952, Polarized-Light Metallography (Butterworths, London).
51. CONOR, P.C., 1972, Metallography 5, 301.
52. COSSLETT, V.E., and P. DUNCUMB, 1956, Nature 177, 1172.
53. COSSLETT, V.E., and W.C. NIXON, 1960, X-Ray Microscopy (Cambridge University Press).
54. CROUSE, R.S., R.J. GRAY and B.C. LESLIE, 1977, in: Interpretive Techniques in Microstructural Analysis, eds. J.L. McCall and P.M. French (Plenum, New York) p. 43.
55. CRUZ-ORIVE, L.M., 1978, J. Microsc. 112, 153.
56. CZANDERNA, A.W., ed., 1975, Methods of Surface Analysis (Elsevier, Amsterdam).
57. DANNÖHL, H.D., R. GRABER and L. WEGMANN, 1971, Microstructures 2, 15.
58. DAVIDSON, D.L., 1974, in: SEM 1974, Proc. 7th Annual SEM Symp. (IIT Research Institute, Chicago) p. 927.
59. DE HOFF, R.T., 1980, Mikroskopie 37, 32.
60. DE HOFF, R.T., 1982, paper presented at Stereology 82, Symp. Int. Soc. for Stereology, Sheffield.
61. DE HOFF, R.T., and C.V. ISAWARAN, 1982, Metallurg. Trans. 13A, 1389.
62. DE HOFF, R.T., and F.N. RHINES, 1968, Quantitative Microscopy (McGraw-Hill, New York).
63. DE HOFF, R.T., E. AIGELTINGER and K.R. CRAIG, 1972, J. Microsc. 95, 69.
64. DENGEL, D., 1973, Z. Werkstofftechn. (J. Mater. Techn.) 4, 292.
65. DINGLEY, D.J., C. HARPER and S. LONG, 1982, in: Electron Microscopy and Analysis 1981, Conf. Series 61, ed. M.J. Goringe (The Institute of Physics, Bristol and London) p. 63.
66. DOERR, R.M., and P.D. OWNBY, 1975, Pract. Metallogr. 12, 78.
67. DOHERTY, R.D., and R.W. CAHN, 1972, J. Less-Common Met.
68. DUDEK, H.J., R. BORATH and H.J. IGELMUND, 1982, Beiträge electronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 15 (Verlag R.A. Remy, Münster) p. 49 and 61.
69. DÜSTERHÖFT, H. 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 315.
70. DUKE, P.J., 1981, Proc. Roy. Microsc. Soc. 16, 186.
71. DYSON, N.A., 1973, X-Rays in Atomic and Nuclear Physics (Longman Group, London).
72. EDELMANN, C., 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 263.
73. EKELUND, S., and S. HERTZMANN, 1981, in: Computers in Materials Technology, ed. T. Ericson (Pergamon Press, Oxford) p. 153.
74. ELSBROCK, J.B., AND L.J. BALK, 1982, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 15 (Verlag R.A. Remy, Münster) p. 17.
75. ENGEL, H.J., 1958, Arch. Eisenhüttenw. 29, 73.
76. ESSMANN, U., M. RAPP and M. WILKENS, 1968, Acta Metall. 16, 1275.
77. EXNER, H.E., 1969a, Trans. Met. Soc. AIME 245, 677.
78. EXNER, H.E., 1969b, Pract. Metallogr. 6, 639.
79. EXNER, H.E., 1972a, in: Stereology and Quantitative Metallography, Amer. Soc. Testing Mater. Spec Tech. Publ. 504. Testing Materials, Philadelphia).
80. EXNER, H.E., 1972b, Int. Metallurg. Rev. 17, 111.
81. EXNER, H.E., 1973, Z. Metallk. 64, 273.
82. EXNER, H.E., 1978a, Pract. Metallogr. 15, 15.
83. EXNER, H.E., 1978b, in: Quantitative Metallography (Associatione Italiana di Metallurgia, Milano) p.

84. EXNER, H.E., and H.F. FISCHMEISTER, 1966, Arch. Eisenhüttenw. 37, 417.
85. EXNER, H.E., and J. GURLAND, 1970, Powder Metallurg. 13, 13.
86. EXNER, H.E., and H.P. HOUGARDY, 1983, Quantitative Analysis of Microstructures (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel) in press.
87. EXNER, H.E., and H.L. LUKAS, 1971, Metallography 4, 325.
88. EXNER, H.E., and D. POHL, 1978, Powder Metallurg. Int. 10, 193.
89. EXNER, H.E., AND J. ROTH, 1980, Pract. Metallogr. 17, 365.
90. EXNER, H.E., H. BACK and J. ROTH, 1980, Pract. Metallogr. 17, 344.
91. FEDER, R., E. SPILLER, J. TOPALIAN, A.N. BRÖRS, W. GUDAT B.J. PANESSA, Z.A. ZADUNAISKY and J. SEDAT, 1977, Science 197, 259.
92. FERRANTE, J., D.H. BUCKLEY, S.V. PEPPER and W.A. BRAINARD, 1973, in: Microstructural Analysis, Tools and Techniques, eds. J.L. McCall and W.M. Mueller (Plenum, New York, London) p. 241.
93. FISCHMEISTER, H., 1965, Pract. Metallogr. 2, 257.
94. FISCHMEISTER, H., 1972, J. Microsc. 95, 25.
95. FISCHMEISTER, H.F., 1974, Z. Metallk. 65, 558.
96. FISCHMEISTER, H., 1981, in: Computers in Materials Technology, ed. T. Ericson (Pergamon Press, Oxford) p. 109.
97. FISCHMEISTER, H., and H.E. EXNER, 1966.
98. FISCHMEISTER, H.F., and E. ARZT, 1981, in: Gefüge der Metalle (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel) p. 177.
99 FÖRSTERLING, G., 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 81.
100. FREMUNT, P., J. SVEJCAR and J. VARHANICEK, 1980, Pract. Metallogr. 17, 497.
101. FREUND, H. ed., 1960, Handbuch der Mikroskopie in der Technik (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 1, part 2, Allgemeines Instrumentarium der Auflichtmikroskopie.
102. FREUND, H., ed., 1969, Handbuch der Mikroskopie in der Technik (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, Mikroskopie der metallischen Werkstoffe, part 2, Qualitative und quantitative Untersuchungsverfahren in der Metallkunde.
103. FULRATH, R.M., 1972, in: SEM 1972, Proc. 5th Annual SEM Symp. (IIT Research Institute, Chicago) p. 17.
104. GABLER, F., and R. MITSCHE, 1952, Arch. Eisenhüttenw. 23, 145.
105. GAHM, J., 1969, Zeiss-Mitteilungen 5, 40.
106. GAHM, J., 1971, Zeiss-Mitteilungen 5, 249.
107. GAHM, J., 1975, in: Quantitative Gefügeanalyse in Medizin, Biologie und Materialentwicklung, Pract. Metallogr., Special Issue 5, ed. H.E. Exner (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 29.
108. GAHM, H., and F. JEGLITSCH, 1981, in: Microstructural Science, vol. 9, eds. G. Petzow, R. Paris, E.D. Albrecht and J.L. McCall (Elsevier North-Holland, New York) p. 65.
109. GAHM, H., F. JEGLITSCH and H. HÖRL, 1982, Pract. Metallogr. 19, 369.
110. GALOPIN, R., and N.F.M. HENRY, 1972, Microscopic Study of Opaque Minerals (Heffer, Cambridge,).
111. GOLDSTEIN, J.I., and H. YAKOWITZ, eds., 1977, Practical Scanning Electron Microscopy (Plenum, New York).
112. GOLDSTEIN, J.I., H. YAKOWITZ and D.E. NEWBURY, 1977, in: Practical Scanning Electron Microscopy eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum, New York) p.1.
113. GONZALES, R.C., and P. WINTZ, 1977, Digital Image Processing (Addison-Wesley, Reading, MA).
114. GOODHEW, P.J., 1973, Specimen Preparation in Materials Science, (North-Holland, Amsterdam, and American Elsevier, New York).
115. GORETZKI, H., S. STURLERE and V. FRANZONI, 1982, Beiträge electronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 15 (Verlag, R.A. Remy, Münster) p. 73.
116. GRAF, I., 1981, in: Microstructural Science, vol. 9, eds. G. Petzow, R. Paris, E.D. Albrecht and J.L. McCall (Elsevier North-Holland, New York) p. 45.
117. GRÜTZNER, G., and H.J. SCHÜLLER, 1969, Pract. Metallogr. 6, 346.
118. GURLAND, J., 1958, Trans. AIME 212, 452.
119. HEARLE, J.W.S., J.T. SPARROW and P.M. CROSS, 1972, The Use of Scanning Electron Microscopy (Pergamon Press, Oxford).
120. HEILAND, W., 1982, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 15 (Verlag R.A. Remy, Münster) p. 33.
121. HERBSLEB, G., and P. SCHWAAB, 1978, Pract. Metallogr. 15, 213.
122. HEYWOOD, V.H., ed., 1971, Scanning Electron Microscopy – Systematic and Evolutionary Applications (Academic, London,).
123. HILLIARD, J.E., 1976, in: Fourth International Congress for Stereology, NBL Spec. Techn. Publ. 413 eds. E.E. Underwood, R. De Wit and G.A. Moore (National Bureau of Standards, Gaithersburg) p. 59.
124. HILLJE, G., and G. REDMANN, 1976, Pract. Metallogr. 12, 629.
125. HILLMER, T., 1979a, Pract. Metallogr. 16, 476.
126. HILLMER, T., 1979b, Pract. Metallogr. 16, 521.
127. HILLMER, T., 1982, Pract. Metallogr. 19, 509.
128. HÖCHE, H.R., and O. BRÜMMER, 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 57.
129. HOEKSTRA, S., and W.H.J. BRUIS, 1979, Pract. Metallogr. 16, 583.
130. HOFMANN, S., 1980a, in: Analytiker-Taschenbuch eds. H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber and G. Tölg (Springer) p. 287.
131. HOFMANN, S., 1980b, Surf. Interf. Anal. 2, 148.
132. HOFMANN, S., 1981, Analusis 9, 181.
133. HOHMUT, K., and W. RUDOLPH, 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 149.
134. HORNBOGEN, E., 1981, Z. Metallk. 72, 739
135. HOUGARDY, H.P., 1975, Research Film 8, 444.
136. HOUGARDY, H.P., 1976, in: 4th Int. Congr. for Stereology, NBL Spec. Techn. Publ. 431, eds. E.E. Underwood, R. de Wit and G.A. Moore (National Bureau of Standards, Gaithersburg) p. 141.
137. HOUGARDY, H.P., 1981, in: Metallography – Techniken der Gefügebeschreibung bie metallischen und keramischen Werkstoffen eds. H.E. Bühler, K. Dieser and W.U. Kopp (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 9.
138. HREN, J.H., and S. RANGANATHAN, 1968, Field Ion Microscopy (Plenum, New York).
139. HUN-DE, Z., and W. JING-YUN, 1980, Pract. Metallogr. 17, 608.
140. IBACH, H., ed., 1977, Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Springer, Berlin).
141. IRANI, R.S., and R.W. CAHN, 1971, Metallography 4, 91.
142. JEGLITSCH, F., 1968, in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 1, p. 187 and 247.
143. JEGLITSCH, F., and R. MITSCHE, 1967, Radex Rundschau, 587.
144. JOHANSSON, S.A.E., 1982, Phys. Blätter 38, 359.
145. KANE, P.F., and G.B. LARABEE, eds., 1974, Characterization of Solid Surfaces (Plenum, New York).
146. KAYSSER and PETZOW, 1981.
147. KELLER, H.E., 1977, in: Interpretive Techniques for Microstructural Analysis, eds. J.L. McCall and P.M French (Plenum, New York) p. 105.
148. KIESSLER, G., and G. ELSSNER, 1980, in: Metallographie, Anschliff- und Dünnschlifftechnik an Metallen, Keramiken und Kunststoffen, Pract. Metallogr. Special Issue 11, eds. H.E. Bühler and W.U. Kopp (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 21.
149. KIESSLER, G., L. GESSNER and G. ELSSNER, 1978, in: Metallographie und Keramographie, Pract. Metallogr., Special Issue 9, eds. W.U. Kopp and H.E. Bühler (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 113.
150. KIESSLER, G., H. RAPP and G. ELSSNER, 1981, in: Metallographie, Pract. Metallogr., Special Issue 13, eds. H.E. Bühler, K. Diesser and W.U. Kopp (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 9.
151. KING, R.P., 1982, Powder Technol. 32, 87.
152. KINGLAKE, R., ed., 1965, Applied Optics and Optical Engineering (Academic, New York).
153. KLAUEA, H., and G. ÖRTEL, 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 295.
154. KLOCKENKÄMPER, R., A. BEYER and M. MONES, 1979, Pract. Metallogr. 16, 53.
155. KLÖBER, J. and H.A. SCHNEIDER, 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 185.
156. KNOSP, H., 1969, Z. Metallk. 60, 526.
157. KOCH, R., 1979, Pract. Metallogr. 16, 11.
158. KOLOMYJCOV, J.V., 1976, Interferometry (Masinostroenie, Leningrad). In Russian.
159. KÜHLMEIER, M., 1978, Einfluss der statistischen Korngrössenverteilung auf die Streckgrenze von Stahl (Verlag Stahleisen, Düsseldorf).
160. KULMBURG, A., F. KORNTHEUER and P. SCHIMMEL, 1974, Pract. Metallogr. 11, 183.
161. LAFOND, C., and F. MOLIEXE, 1975, in: Quantitative Gefügeanalyse in Medizin, Biologie und Materialentwicklung, Pract. Metallogr., Special Issue 5, ed. H.E. Exner (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 200.
162. LEACH, J.S.L., and P.C.S. HAYFIELD, 1983, in: Encyclopedia on Materials Science and Engineering, ed. M.B. Bever (Pergamon Press, Oxford) in press.
163. LEHTINEN, B., and A. MELANDER, 1980, Metallography 13, 283.

164. LEMONS, R.A., and C.F. QUATE, 1974, Appl. Phys. Lett. 24, 163.
165. LIHL, F., and H. MEYER, 1960, Z. Metallk. 51, 186.
166. LINDÉN, G., 1972, Pract. Metallogr. 9, 3.
167. LOVELAND, R.P., 1970, Photomicrography – A Comprehensive Treatise (Wiley, New York).
168. LOZINSKIJ, M.G., 1961, High-Temperature Microscopy (Pergamon Press, Oxford).
169. MADESKI, A., 1980, Pract. Metallogr. 17, 598.
170. MALIES, H.M., 1959, Applied Microscopy and Photo-Micrography (Fountain Press, London).
171. MATHY, H., 1977, Microsc. Acta, Suppl. 3, 3.
172. MCCALL, J., 1973, in: Microstructural Analysis – Tools and Techniques eds. J.L. McCall and W.M. Mueller (Plenum, New York).
173. MCINTYRE, N.S., ed., 1978, Quantitative surface Analysis of Materials, Amer. Soc. Testing Mater. Spec. Tech. Publ. 634.
174. MEDALIA, A.I., 1980, in: Testing and Caracterization of Fine Particles eds. J.K. Beddow and T. Meloy (Heyden, London) p. 66.
175. MELOY, T.P., 1980, in: Testing and Caracterization of Fine Particles eds. J.K. Beddow and T. Meloy (Heyden, London) p. 1.
176. MIDDLETON, C.J., and D.V. EDMONDS, 1977, Metallography 10, 55.
177. MITSCHE, R., and H. SCHEIDL, 1964, Berg- und Hüttenmänn. Monatsh. 109, 82.
178. MITSCHE, R., F. JEGLITSCH and F. GABLER, 1964, Berg- und Hüttenmänn. Monatsh. 3, 110.
179. MITSCHE, R., F. GABLER and F. JEGLITSCH, 1969, in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 2, p. 269.
180. MODIN, H., and S. MODIN, 1973, Metallurgical Microscopy (Butterworths, London).
181. MÖLLER, R. H. VIEFHAUS, E. EHRHARD and H.J. GRABKE, 1982, Beiträge electronenmikroskopische Direktabbildungen von Oberflächen, vol. 15 (Verlag R.A. Remy, Münster), p. 79.
182. MORNHEIM, A.F., 1977, in: Interpretive Techniques for Microstructural Analysis, eds. J.L. McCall and P.M. French (Plenum, New York) p. 117.
183. MOTT, B.W., 1952, Polarized Light in Metallography (Butterworths, London).
184. MOTT, B.W., 1956, Micro-Identation Hardness Testing (Buttersworths, London).
185. MÜLLER, E.W., 1936, Z. Phys. 102, 734.
186. MUELLER, E.W., and T.T. TSONG, 1969, Field Ion Microscopy (American Elsevier, New York).
187. MÜRRLE, U., H.E. EXNER and D. STÖCKEL, 1980, Metall 34, 617.
188. MUGGLI, R.Z., and W.C. MC CRONE, 1977, in: Interpretative Techniques for Microstructural Analysis, eds. J.L. McCall and P.M. French (Plenum, New York) p. 127.
189. MULLINS, W.W. 1961, Phil. Mag. 6, 1313.
190. MYKURA, H., 1955, Acta Metall. 3, 436.
191. NANEV, C., 1981, Jenaer Rundschau 5, 219.
192. NAWRATH, R., and J. SERRA, 1979, Microsc. Acta 82, 101.
193. NEWBURY, D.E., 1977, in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum, New York) ch. 4, p. 95.
194. NEWBURY, D.E., and H. YAKOWITZ, 1977a, in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum, New York) ch. 6, p. 211.
195. NEWBURY, D.E., and H. YAKOWITZ, 1977b, in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum, New York) ch. 5, p. 149.
196. NICHOLSON, W.L., 1978, J. Microsc. 113, 223.
197. OATLEY, C.W., 1972, The Scanning Electron Microscope (Cambridge University Press).
198. ÖCHSNER, H., 1975, Appl. Phys. 8, 185.
199. ÖTTEL, W.O., 1959, Grundlagen der Metallmikroskopie (Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig).
200. OKAZAKI, K., and H. CONRAD, 1972, Trans. Japan. Inst. Metals 13, 198.
201. ONDRACEK, G., 1978, in: Quantitative Analysis of Microstructures in Materials Science, Biology and Medicine, Pract. Metallogr. Special Issue 8, ed. J.L. Chermant (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 103.
202. ONDRACEK, G., 1982, Acta Stereol. 1, 5.
203. ONDRACEK, G., and K. SPIELER, 1973, Pract. Metallogr. 10, 324.
204. PAUL, J., and U. MÜRRLE, 1981, Pract. Metallogr. 18, 418.
205. PAUL, J., H.E. EXNER and D. MÜLLER-SCHWELLING, 1982, Z. Metallk. 73, 50.
206. PAYNE, B.O., 1957, Microscope Design and Construction, 2nd Ed. (Cooke, Troughton and Simms, York, UK).
207. PAYNE, S.M., 1982, in: Electron Microscopy and Analysis 1981, Conf. Series 61, ed. M.J. Goringe (The Institute of Physics, Bristol, London) p. 287.
208. PECH, P., 1980, in: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen eds. O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs and H.G. Schneider (Vieweg, Braunschweig) p. 345.

209. PELLOUX, R.M., 1970, in: Applications of Modern Metallography Techniques, Amer. Soc. Testing Mater. Spec. Techn. Publ. 480, 127.
210. PEPPERHOFF, W., and H.H. ETTWIG, 1970, Interferenzschichten-Mikroskopie (Dr. Steinkopf Verlag, Darmstadt).
211. PETZOW, G., 1976, Metallographisches Ätzen, Materialkundlich-Technische Reihe, vol. 1 (Gebr. Bornträger, Berlin,).
212. PETZOW, G., 1978, Metallographic Etching (ASM, Metals Park, OH).
213. PETZOW, G., and H.E. EXNER, 1968, in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 1, p. 37.
214. PETZOW, G., and H.E. EXNER, 1975, in: Microstructural Science, eds. P.M. French, R.J. Gray and J.L. McCall (American Elsevier, New York) vol. 3, p. 291.
215. PETZOW, G., and E. HORNBOGEN, 1970, Z. Metallk. 61, 81.
216. PETZOW, G., and H. KNOSP, 1973, Metallography 6, 249.
217. PFEFFERKORN, G., ed., 1982, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen (Verlag R.A. Remy, Münster).
218. PFEFFERKORN, G., ed., 1982, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen (Verlag R.A. Remy, Münster).
219. PFEFFERKORN, G., and R. BLASCHKE, 1974, in: SEM 1974, Proc. 4th Annual SEM Symp. (IIT Research Institute, Chicago) p. 143.
220. PFEFFERKORN, G., and R. BLASCHKE, 1982, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 15 (Verlag R.A. Remy, Münster). p. 1.
221. PHILLIPS, V.A., 1971, Modern Metallographic Techniques and their Applications (Wiley–Interscience, New York).
222. PIVIN, J.C., 1983, J. Mater. Sci. 14, in press.
223. POHL, M., and W.G. BURCHARD, 1980, in: Metallographie, Anschliff und Dünnschliff-technik, Pract. Metallogr., Special Issue 11, eds. H.E. Bühler and W.U. Kopp (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 42.
224. POKORNY, A., 1980, Pract. Metallogr. 17, 23.
225. PORTER, D.A., and K.E. EASTERLING, 1981, Phase Transformations in Metals and Alloys (Van Nostrand–Reinhold, Wokingham, New York).
226. PUSCH, R., 1979, Pract. Metallogr. 16, 26 and 79.
227. QUATE, C.F., 1979, Scientific American, Spektrum der Wissenshaft 24.
228. RAZA, S.M., 1982, Scripta Metall. 16, 1325.
229. REED, S.J.B., 1975, Electron Microprobe Analysis (Cambridge University Press).
230. REIMER, L., and G. PFEFFERKORN, 1977, Rasterelektronenmikroskopie (Springer, Berlin).
231. REINACHER, G., 1965, Pract. Metallogr. 2, 45.
232. RHINES, F.N., 1976, in: 4th Int. Congr. for Stereology, NBL Spec. Techn. Publ. 431, eds. E.E. Underwood, R. De Wit and G.A. Moore (National Bureau of Standards, Gaithersburg) p. 233.
233. RHINES, F.N., and B.R. PATTERSON, 1982, Metallurg. Trans. 13A, 985.
234. RHINES, F.N., K.R. CRAIG and R.T. DE HOFF, 1974, Metallurg. Trans. 5, 413.
235. RICHARDS, B.P., and A.D. TRIGG, 1982, in: Electron Microscopy and Analysis 1981, Conf. Series 61, ed. M.J. Goringe (The Institute of Physics, Bristol, London) p. 227.
236. RIEGGER, H., J.A. PASK and H.E. EXNER, 1980, in: Sintering Processes, ed. G.C. Kuczynski (Plenum, New York) p. 219.
237. RÖSCHENBLECK, B., and K. WOLTER, 1979, in: Fortschritte in der Metallographie, Pract. Metallogr., Special Issue 10, eds. F. Jeglitsch and G. Petzow (Dr. Riederer Verlag, Stuttgart) p. 95.
238. ROOSZ, A., Z. GACZI and M.K. BAAN, 1980, Metallography 13, 299.
239. ROSENBERGER, H.E., 1977, in: Interpretative Techniques for Microstructural Analysis, eds. J.L.McCall and P.M. French (Plenum, New York) p. 79.
240. ROSENCWAIG, A., 1982, Science 218, 223.
241. ROST, F.W.D., 1981, Proc. Roy. Microsc. Soc. 16, 44.
242. SALTYKOV, S.A., 1974, Stereometrische Metallographie (Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie, Leipzig).
243. SAMUELS, L.E., 1971, Metallographic Polishing by Mechanical Methods (Pitman, Melbourne, London).
244. SCHAARWÄCHTER, W., 1968, in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 1, 291.
245. SCHATT, W., 1981, Einführung in die Werkstoffwissenschaft (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig).
246. SCHUMANN, H., 1980, Metallographie (Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie, Leipzig).
247. SCHWARZ, H., 1980, Mikroskopie 37, Suppl., p. 64.
248. SCHWARZ, H., and H.E. EXNER, 1983, J. Microsc. 129, 155.
249. SCHWARZER, R.A., 1981, Microsc. Acta 84, 51.

250. SEILER, H., 1968, Abbildung von Oberflächen mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Hochschultaschenbücher 428/428a, (Bibliographisches Institut, Mannheim).
251. SEMLITSCH, M., and B. BERGMAN, 1969, in: H. Freund (ed.), Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 2. p. 347.
252. SERRA, J., 1982, Image Analysis and Mathematical Morphology (Academic, London).
253. SHEMENSKI, R.M., 1977, in: Metallography as a Quality Control Tool, eds. J.L. McCall and P.M. French (Plenum, New York) p. 109.
254. SIEBER, B., 1982, in: Electron Microscopy and Analysis 1981. conf. series 61, ed. M.J. Goringe (The Institute of Physics, Bristol, London) p. 223.
255. SIMPSON, I.D., and N. STANDISH, 1977, Metallography 10. 149 and 443.
256. SMITH, C.S., 1960, A History of Metallography (University of Chicago Press).
257. SPIESS, H.J., 1965, Freiberger Forschh. B111, 87.
258. TAKAJO, S., 1982, Teilchenwachstum durch Koaleszenz während des Flüssigphasensinterns von Fe-Cu und Cu-Ag, Ph. D. thesis (University of Stuttgart).
259. TANNER, B., 1977, X-Ray Diffraction Topography (Pergamon Press, Oxford).
260. TAYLOR, D.S., and G. POLLARD, 1982, Metallography 15, 225.
261. TEGART, W.J., and MC G., 1956, Electrolytic and Chemical Polishing of Metals (Pergamon Press, London).
262. TENSI, H.M., 1968. in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, ed. H. Freund (Umschau Verlag, Frankfurt) vol. 3, part 2, p. 1.
263. THOMPSON, A.W., 1972, Metallography 5, 366.
264. THORNTON, P.R., 1968, Scanning Electron Microscopy Applications to Materials and Device Science (Chapman and Hall, London).
265. TÖRRÖNEN, K., 1980, Metallography 13, 329.
266. TOLANSKI, S., 1960, Surface Microtopography (Longmans, Green and Co., London).
267. TOUSEK, J., 1981, Pract. Metallogr. 18, 471.
268. TURLEY, D.M., and L.E. SAMUELS, 1981, Metallography 14, 275.
269. UNDERWOOD, E.E., 1970, Quantitative Stereology (Addison-Wesley, Reading, MA).
270. UNDERWOOD, E.E., 1976, in: 4th Int. Conf. for Stereology, NBL Spec. Techn. Publ. 431, eds. E.E. Underwood, R. De Wit and G.A. Moore (National Bureau of Standards, Gaithersburg) p. 91.
271. UNDERWOOD, E.E., 1980, in: Testing and Characterization of Fine Particles, eds. J.K. Bedow and T. Meloy (Heyden, London) p. 77.
272. VENABLES, J.A., and D.J. FATHERS, 1982, in: lectron Microscopy 1982, Vol. 1 (Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Frankfurt) p. 18.
273. VISSCHER, W., 1973, Z. Werkstofftechn. (J. Mater. Techn.) 4, 320.
274. VOLBERT, B., 1981, Beiträge elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, vol. 14 (Verlag R.A. Remy, Münster).
275. WAGNER, C., 1954, J. Electrochem. Soc. 101, 225.
276. WAGNER, R., 1980, Phys. Blätter 36, 65.
277. WAGNER, R., 1982, Field-Ion Microscopy, Springer Series Crystals, vol. 6 (Springer, Berlin).
278. WAGNER, R., and S.S. BRENNER, 1978, Acta Metall. 26, 197.
279. WANG, S., and L.E. MURR, 1980, Metallography 13, 203.
280. WATTS, J.T., 1982, Proc. Roy. Microsc. Soc. (London) 17, 192.
281. WAVER, G., 1973, Z. WERKSTOFFTECHN. (J. MATER. TECHN.) 4, 298.
282. WECHSUNG, R., 1977, Vacuum-Techn. 26, 227.
283. WECK, E., and E. LEISTNER, 1982, Metallographic Instruction for Colour Etching by Immersion (Deutscher Verlag für Schweisstechnik, Düsseldorf).
284. WEGMANN, L., 1972, J. Microsc. 96, 1.
285. WEHNER, G.K., 1975, in: Methods of Surface Analysis, ed. A.W. Czanderna (Elsevier Scientific, Amsterdam) p. 5.
286. WEIBEL, E.R., 1979, Stereological Methods. vol. 1, Practical Methods for Biological Morphometry (Academic, London).
287. WEIBEL, E.R., 1980, Stereological Methods, vol. 2, Theoretical Foundations (Academic, London).
288. WELLNER, P., 1980, Pract. Metallogr. 17, 525.
289. WELLS, O.C., 1974, Scanning Electron Microscopy (McGraw-Hill, New York).
290. WENDLER, B., and B. NEUBAUER, 1979, Pract. Metallogr. 16, 3.
291. WERLEFORS, T., C. ESKILLSON and S. EKELUND, 1979, Scand. J. Metallurgy 8, 221.
292. WICKRAMASINGHE, H.K., 1983, J. Microsc. 129, 63.
293. WINTERBOTTOM and MCLEAN, 1960.
294. WU, W.T., I. AYDIN and H.E. BÜHLER, 1982, Pract. Metallogr. 19, 347.

295. YAKOWITZ, H., and J.I. GOLDSTEIN, 1977, in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (Plenum, New York) p. 401.
296. YAMAMOTO, K., and A. TAIRA, 1983, J. Microsc. 129, 49.
297. YANKOVITH, H., 1970, in: Application of Modern Metallographic Techniques, ASTM Spec. Techn. Publ. 480 (Amer. Soc. Testing Mater., Philadelphia) p. 49.
298. YUZAWICH, P.M., and C.W. HUGHES, 1978, Pract. Metallogr. 17, 607.
299. ZOGG, H., S. WEBER and H. WARLIMONT, 1977, Pract. Metallogr. 14, 553.

К гл. 26

1. AARONSON, H.I., C. LAIRD and K.R. KINSMAN, 1970, Phase Transformations (ASM, Metals Park, OHio) p. 313.
2. ADDA, Y., B. BRÉBEC, N. DOAN and M. GEOL, 1966, Proc. Int. Symp. on thermodynamics (IAEA, Vienna) vol. 2, p. 255.
3. ALLAN, G., M. LANNOO and L. DOBRZYNSKI, 1974, Phil. Mag. 30, 33.
4. ALLEN, S.M., and J.W. CAHN, 1979, Acta Metall. 27, 1085.
5. AMELINCKX, S., 1964, Solid State Physics, vol. 6, eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York) p. 1.
6. AMELINCKX, S., and W. DEKEYSER, 1959, Solid State Phys., 325.
7. ANTHONY, T.R., 1970, Acta Metall. 18, 307.
8. ANTHONY, T.R., and H.E. CLINE, 1972, Acta Metall. 20, 247.
9. ANTHONY, T.R., and H.E. CLINE, 1973, Acta Metall. 21, 117.
10. ARDELL, A., 1972, Acta Metall. 20, 601.
11. ARDELL, A., R.B. NICHOLSON and J.D. ESHELBY, 1966, Acta Metall. 14, 1295.
12. ARDELL, A., N. MARDESICH and C. WASNER, 1979, Acta Metall. 27, 1261.
13. ARUNACHALAM, V.S., and R.W. CAHN, 1970, in: Proc. 3rd Bolton Landing Conf., eds. B. Kear, C. Sims, and N.S. Stoloff (Claitor's Publ. Div., Baton Rouge, La.) p. 215.
14. ASHBY, M.F., F. SPAEPEN and S. WILLIAMS, 1978, Acta Metall. 26, 1647.
15. AUBAUER, H.P., 1972, Acta Metall. 20, 165.
16. AUST, K.T., 1981, Structure and Properties of Grain Boundaries, in: Chalmers Anniversary Volume, Prog. Mater. Sci., eds. J.W. Christian, P. Haasen and T.B. Massalski (Pergamon Press, London) p. 27.
17. BALLUFFI, E.W. (1980), Grain Boundary Structure and Kinetics, (ASM, Metals Park, OH).
18. BARNES, R.S., G.B. REDDINS and A.H. COTTRELL, 1958, Phil. Mag. 3, 97.
19. BECK, P.A., 1954, Phil. Mag. 3, 245.
20. BECKER, R., 1938, Ann. Phys. 32, 128.
21. BEERÉ, ,1978,
22. BHATTACHARYA, S.K., and K.C. RUSSELL, 1976, Metallurg. Trans. 7A, 453.
23. BIRKENBEIL, H.J., and R.W. CAHN, 1962, Proc. Phys. Soc. 79, 831.
24. BISHOP, G.H., and B. CHALMERS, 1968, Scripta Metall. 2, 133.
25. BJORKLUND, S., L. DONASHEY and M. HILLERT, 1972, Acta Metall. 20, 867.
26. BLEIBERG, and BENNET, 1977,
27. BOLLMANN, W., 1970, Crystal Defects and Crystal Interfaces, (Springer, Berlin).
28. BOLLMANN, W., and H. NIESSEN, 1968, Acta Cryst. 24, 546.
29. BONISSENT, A., and B. MUTAFTSHIEV, 1981, Crit. Rev. Solid State & Mater. Sci. 14, 297.
30. BONISSENT, A., , and , 1979,
31. BOURRET, A., and J. DESSAULT, 1979, Phil. Mag. 39, 412.
32. BOYD, A., and R.B. NICHOLSON, 1971, Acta Metall. 19, 1370.
33. BRANDON, D.G., B. RALPH, S. RANGANATHAN and M.S. WALD, 1964, Acta Metall. 12, 813.
34. BRISTOWE, , and , 1980,
35. BROWN, N., 1959, Phil. Mag. 4, 695.
36. CAHN, J.W., and J.E. HILLIARD, 1958, J. Chem. Phys. 28, 258.
37. CHADDERTON, L.T., E. JOHNSON and T. WOHLENBERG, 1976, Comm. Solid State Phys. VII, 5, 105.
38. CHALMERS, B., and H. GLEITER, 1971, Phil. Mag. 23, 1541.
39. CHANG, R., 1976, Scripta Metall. 10, 861.
40. CHEN, H.S., and S.Y. CHANG, 1974, Phys. Stat. Sol. 25, 581.
41. CLINE, H., 1971, Acta Metall. 19, 481.
42. COCKS, G., and D. BORLUND, 1975, Met. Sci. 5, 384.
43. COOPER, S.P., and J. BILLINGHAM, 1980, Met. Sci. J. 14, 225.
44. CULLITY, B.D., 1972, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley, London) p. 357 and 565.
45. CYROT-LACKMANN, F., 1968, J. Phys. Chem. Solids 29, 1235.

46. DARLING, D.F., and B.D. FIELD, 1973, Surf. Sci. **36**, 630.
47. DAVIS, C.K., P. NASH and R. STEVENS, 1980a, Acta Metall. **28**, 179.
48. DAVIS, J.R., T.A. COURTNEY and M.A. PRZYSTUPA, 1980b, Metallurg. Trans. **11A**, 323.
49. DE FONTAINE, D., 1973 Scripta Metall. 7, 463.
50. DELAEY, L., and H. WARLIMONT, 1975, in: Shape Memory Effects in Alloys, ed. J. Perkins (Plenum, New York) p. 89.
51. DOHERTY, R.D., 1982, Met. Sci. J. **16**, 1.
52. ECOB, R., and B. RALPH, 1981, Acta Metall. **29**, 1037.
53. ERB, U., W. ABEL and H. GLEITER, 1982, Scripta Metall. **16**, 1317.
54. ESTRIN, Y., and K. LÜCKE, 1982, Acta Metall. **30**, 983.
55. EVANS, J.H., 1971, Nature **229**, 403.
56. EWING, R.H., 1971, J. Cryst. Growth **11**, 221.
57. FERRANTE, M., and R.D. DOHERTY 1979, Acta Metall. **27**, 1979.
58. FLETCHER, N.H., 1975, J. Cryst. Growth **28**, 325.
59. FLETCHER, N.H., and K.W. LODGE, 1975, Epitaxial Growth, ed. J.W. Matthews (Academic, New York) vol. 13. p. 530.
60. FÖLL, O., and D. AST, 1981, Phil. Mag. **A43**, 441.
61. FRANK, F.C., 1950, Symp. on Plastic Deformation of Crystalline Solids (Carnegie Mellon Inst. of Techn., Pittsburgh, PA), p. 150.
62. GASTALDI, J., and J. JOURDAN, 1979, Phys. Stat. Sol. (a) **52**, 183.
63. GAUDIG, W., and H. WARLIMONT, 1969, Z. Metallk. **60**, 488.
64. GAUTHIER, , and FINNEY, J.E., 1979, ...
65. GEGUZIN, Ya. E., and M.A. KRIVOGLAZ, 1973, Migration of Microscopic Inclusions in Solids (Consultants Bureau, New York) p. 157.
66. GIFKINS, H., 1967, Mater. Sci. Eng. **2**, 181.
67. GLEITER, H., 1969, Phil. Mag. **20**, 821.
68. GLEITER, H., 1977, Scripta Metall. **11**, 305.
69. GLEITER, H., 1979, Acta Metall. **27**, 1754.
70. GLEITER, H., 1980, Radex Rundschau **1**, 51.
71. GLEITER, H., 1981, Chalmers Anniversary Volume, Prog. Mater. Sci., eds. J.W. Christian, P. Haasen and T.B. Massalski (Pergamon Press, Oxford).
72. GLEITER, H., 1982, Mater. Sci. Eng. **52**, 91.
73. GLEITER, H., and B. CHALMERS, 1972, Prog. Mater. Sci. **16**, 145.
74. GLEITER, H., S. MAHAJAN and K.J. BACHMANN, 1980, Acta Metall. **28**, 1603.
75. GOODHEW, P., 1980, in: GrainBoundary Structure and Kinetics, ed. R.W. Balluffi, (ASM, Metals Park, OH) p. 155.
76. GORLIK, S.S., L. KOVALEVA and M. BLAUTER, 1972, Fiz. Met. Metalloved. **33**(3), 658.
77. GOTTSCHALK, C., K. SMIDODA and H. GLEITER, 1980, Acta Metall. **28**, 1653.
78. GRAHAM, L.D., and R.W. KRAFT, 1966, Metallurg. Trans. **236**, 94.
79. GREENWOOD, G.W., 1956, Acta Metall. **4**, 243.
80. GREENWOOD, G.W., H. JONES and J.H. WESTBROOK, 1975, Phil. Mag. **31**, 39.
81. GRONSKI, W., and G. THOMAS, 1977, Scripta Metall. **11**, 791.
82. GUBANOV, A.I., 1979, Sov. Phys. Solids **21**, 1566.
83. GULDEN, M.E., 1969, J. NUCL. MATER. **30**, 30.
84. GUST, W., B. PREDEL and K. STENZEL, 1978, Z. Metallk. **69**, 721.
85. GUYOT, C., and M. WINTENBERGER, 1974, J. Mater. Sci. **9**, 614.
86. HAESSNER, F., S. HOFFMANN and H. SEKEL, 1974, Scripta Metall. **8**, 299.
87. HENDERSON, D., W. JOST and M. MCLEAN, 1978, Met. Sci. J. **12**, 113.
88. HERRING, C., 1950, J. Appl. Phys. **21**, 301.
89. HERRMANN, G., H. GLEITER and G. BAERO, 1976, Acta Metall. **24**.
90. HILLERT, H., 1961, Acta Metall. **9**, 525.
91. HILLERT, M., 1965, Acta Metall. **13**, 227.
92. HIRABAYASHI, M., 1959, J. Phys. Soc. Jap. **14**, 149.
93. HIRAGA, K., 1973, Phil. Mag. **27**, 1301.
94. HO, F., and C.G. WEATHERLY, 1975, Acta Metall. **23**, 1451.
95. HO, P.S., and J.K. KIRKWOOD, 1974, J. Appl. Phys. **45**, 3229.
96. HOLT, D.B., 1974, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1053.
97. HORNBOGEN, E., and U. KÖSTER, 1982, Recrystallization of Metallic Materials, ed. F. Haessner (Riederer Verlag, Stuttgart) p. 159.
98. HORNSTRA, J., 1958, J. Phys. Chem. Solids **5**, 129.
99. HORTON, C.A.P., J.M. SILCOCK and G.R. KEGG, 1974, Phys. Stat. Sol. **A26**, 215.
100. HOUGHTON, D.C., and D. JONES, 1978, Acta Metall. **26**, 695.
101. HU, H., 1963, Recovery and Recrystallization of Metals, ed. L. Himmel (Interscience, New York) p. 311.
102. JAIN, S.C., and A.E. HUGHES, 1978, J. Mater. Sci. **13**, 1611.
103. JESSER, W.A. and J.W. MATTHEWS, 1968, Phil. Mag. **17**, 461.
104. JOHNSON, R.A., and M.G. LAM, 1976, Phys. Rev. **B13**, 434.
105. JOHNSON, W.C., and J.K. LEE, 1979, Metallurg. Trans. **10A**, 1141.
106. JONES, D.R., and G.J. MAY, 1975, Acta Metall. **23**, 29.
107. JOURDAN, C., and J. GASTALDI, 1979, Scripta Metall. **13**, 55.
108. JUNG, P., and K. TRENZINGER, 1974, Acta Metall. **22**, 123.
109. JUNG, R.H., 1976, Scripta Metall. **10**, 861.
110. KAHLWEIT, H., 1975, Adv. Colloid and Interface Sci. **5**, 1.
111. KHATCHATURYAN, A.G., 1969, Phys. Stat. Sol. **35**, 119.
112. KHATCHATURYAN, A., and G. SHATALOV, 1969, Sov. Phys. Solid State JETP **11**, 118.
113. KIKUCHI, R., 1972, J. Chem. Phys. **57**, 4633.
114. KIKUCHI, R., and J.W. CAHN, 1962, J. Chem. Phys. **33**, 137.
115. KIKUCHI, R., and J.W. CAHN, 1980, Phys. Rev. **B21**, 1893.
116. KIRCHNER, H., 1974, Acta Metall. **22**, 553.
117. KLUGE-WEISS, P., and H. GLEITER, 1979, Acta Metall. **26**, 117.
118. KNOWLES, K.M., D.A. SMITH and W. CLARK, 1982, Scripta Metall. **16**, 413.
119. KÖSTER, U., 1979, Adv. Colloid and Interface Sci. **10**, 129.
120. KONTSKY, J.A., A.G. WALTON and E. BAER, 1966, J. Polymer Sci. **A4**, 611.
121. KRIVANEK, D., T.M. SHAW and G. THOMAS, 1979, J. Appl. Phys. **50**, 4223.
122. KRONBERG, M.L., and F.H. WILSON, 1949, Trans AIME **185**, 501.
123. KRUPP, J., and W. SCHNABEL, 1973, J. Adhesion **5**, 296.
124. KUCZYNSKI, G.C., G. MATSUMURA and B.D. CULLITY, 1960, Acta Metall. **8**, 209.
125. LANGER, J.S., and R. SEKERKA, 1975, Acta Metall. **23**, 1225.
126. LEE, Y., and H.I. AARONSON, 1980, Acta Metall. **28**, 539.
127. LEMMLEIN, G.G., 1952, Dokl. Akad, Nauk SSSR **85**, 325.
128. LI, H.S., E. EDWARDS, J. WASHBURN and E. PARKER, 1953, Acta Metall. **1**, 223.
129. LI, J.C.M., 1961, J. Appl. Phys. **32**, 525.
130. LI, J.C.M., 1969, Trans AIME **245**, 1591.
131. LIFSHITZ, I.M., and V.V. SLYOZOV, 1961, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35.
132. LIVINGSTON, J.D., 1971, J. Mater. Sci. 7, 61.
133. LIVINGSTON, J.D., and J.W. CAHN, 1974, Acta Metall. **22**, 495.
134. LORIMER, G.W., and R.B. NICHOLSON, 1969, Acta Metall. **13**, 109.
135. LORMAND, G., J. ROUAIS and C. EYRAND, 1974, Acta Metall. **22**, 793.
136. LOUAT, N.P., 1974,
137. MALIS, T., and H. GLEITER, 1979, J. Appl. Phys. **50**, 4920.
138. MANTOVANI, S., and S. VALERI, 1978, Phil. Mag. **A37**, 17.
139. MARCINKOWSKI, M.J., and K. JAGANNADHAM, 1978, Phys. Stat. Sol. **50**, 601.
140. MARTIN, G., 1977, J. Physique Coloq. **C7-38**, 419.
141. MARTIN, J.W., and R.D. DOHERTY, 1976, Stability of Microstructure in Metallic Systems (Cambridge University Press) p. 154.
142. MASAMURA, R.A., and M.E. GLICKSMAN, 1974, Can. Met. Quest. **13**, 43.
143. MCCALDIN, J.O., and T.C. MCGILL, 1980, Ann. Rev. Mater. Sci. **10**, 65.
144. MCLEAN, M., 1973, Phil. Mag. **27**, 1235.
145. MCLEAN, M., 1978, Met. Sci. J. **12**, 113.
146. MCLEAN, M., 1982, Met. Sci. J. **16**. 31.
147. MCQUEEN, H., 1977, Metallurg. Trans **8A**, 807.
148. MEIJERING, J.L., 1966, Acta Metall. **14**, 251.
149. MIEDEMA, A., and J.O. DEN BROEDER, 1979, Z. Metallk. **70**, 14.
150. MIEKK-OJA, H., and V. LINDROOS, 1972, Surf. Sci. **31**, 422.
151. MIGAZAKI, T., K. NAKAMURA and H. MORI, 1979, J. Mater. Sci. **14**, 1827.
152. MORRALL, J.E., and N.P. LOUAT, 1974, Scripta Metall. **8**, 91.
153. MORI, T., P. CHENG, M. KATO and T. MURA, 1978, Acta Metall. **26**, 1435.
154. MOTT, N.F., 1948, Proc. Phys. Soc. (London) **60**, 391.
155. MULLINS, W.W., 1956, Acta Metall. **4**, 421.
156. MURR, L.E., 1975, Interface Phenomena in Metals (Addison–Wesley, Reading, MA) p. 280.
157. NES, E., 1974, Acta Metall. **22**, 81.
158. NEUHÄUSER, H.J., and W. PITSCH, 1971, Z. Metallk. **62**, 792.
159. NICHOLS, F.A., 1976, J. Mater. Sci. **11**, 1077.

160. Olson, G.B., and M. Cohen, 1979, Acta Metall. 27, 1907.
161. Oriani, R.A., 1964, Acta Metall. 12, 1399.
162. Orowan, E., 1970, J. Franklin Inst. 290, 493.
163. Ozawa, T., and Y. Ishida, 1977, Scripta Metall. 11, 835.
164. Pashley, D.W., M.H. Jakobs and J.T. Vietz, 1967, Phil. Mag. 16, 51.
165. Perepezko, J.H., and T.B. Massalski, 1978, Scripta Metall. 6, 743.
166. Perkovic, V. C.R. Purdy and L.M. Brown 1979, Acta Metall. 27, 1075.
167. Poirier, J., and J.M. Dupouy, 1979, Proc. Int. Conf on Irradiation Behaviour of Metallic Materials for Reactor Core Compounds, Ajaccio, Corsica (publ. by CEA-DMCEN, 91190, Gif-sur-Yvette, France).
168. Pond, R.C., D. Smith and V. Vitek, 1978, Scripta Metall. 12, 699.
169. Potapov, L.P., B.F. Glowin and P.H. Shiryaev, 1971, Fiz. Met. Matalloved, 32, 227.
170. Pumphrey, P., 1972, Scripta Metall. 6, 107.
171. Ralph, B., P.R. Howell and T.F. Page, 1977, Phys. Stat. Sol. (b) 55, 641.
172. Rayleigh, Lord, 1878, Proc. Lond. Math. Soc. 10, 4.
173. Read, W.T., and W. Shockley, 1950, Phys. Rev. 78, 275.
174. Rhodes, C.G., and N.E. Paton, 1979, Metallurg. Trans. 10A, 1735.
175. Rigsbee, J.M., and H.I. Aaronson, 1979, Acta Met. 27, 351.
176. Rogers, J.T., H.M. Flowers and R. Roawlings, 1975, Met. Sci. 9, 32.
177. Roy, A., U. Erb and H. Gleiter, 1982, Acta Metall. 30, 1847.
178. Satō, H., and R.S. Toth, 1961, Phys. Rev. 124, 1833.
179. Sauthoff, G., 1976, Scripta Metall. 10, 557.
180. Seeger, A., and G. Schottke, 1959, Acta Metall. 7, 495.
181. Shewmon, P., 1964, Trans. AIME 230, 134.
182. Shih, K.K., and J.C.M.C. Li, 1975, Surf. Sci. 50, 109.
183. Silcock, J.M., and W.T. Tunstall, 1964, Phil. Mag. 10, 361.
184. Skinner, S.M., R.L. Savage and J.E. Rutzler, 1953, J. Appl. Phys. 24, 439.
185. Smidoda, K., Ch. Gottschalk and H. Gleiter, 1978, Acta Metall. 26, 1833.
186. Smith, C.S., 1948, Trans. AIME 175, 15.
187. Smith, C.S., 1954, Met. Rev. 9, 1.
188. Smith, D.A., and R.C. Pond, 1976, Internat. Met. Rev. 205, 61.
189. Spaepen, F., 1975, Acta Metall. 23, 729.
190. Stiegler, J.O., and K. Farrell, 1974, Scripta Metall. 8, 651.
191. Stranski, I., and I. Krastanov, 1938, Monatsh. Chemie 71, 351.
192. Sun, C., and R.W. Balluffi, 1979, Scripta Metall. 13, 757.
193. Sutton, A.P., and V. Vitek, 1983, Phil. Trans Roy. Soc. (London), in press.
194. Tiapkin, Yu. D., N.T. Travina and T.V. Yevtsushenko, 1976, Scripta Metall. 10, 375.
195. Tien, J., and S. Copley, 1971, Metallurg. Trans. 2, 215.
196. Tiller, W.A., and R. Schrieffer, 1974, Scripta Metall. 8, 487.
197. Turnbull, D., 1951, Trans. AIME 191, 661.
198. Turnbull, D., 1964, in: Physics of Non-Crystalline Solids, ed. P. Prins (Delft) p. 46
199. Tyler, S.K., and P.J. Goodhew, 1980, J. Nucl. Mater. 92, 201.
200. Van der Merwe, J.H., 1973, Treatise on Materials Science and Technology, vol. 2 (Academic, New York) p. 1.
201. Van Landuyt, J., G. Van Tendeloo, M. Van Sande, L. Delaey and S. Amelinckx, 1981, Metallurg, Trans. 12A, 715.
202. Van Leeuwen, C., P. Benneman and D. Van Dijk, 1974, Acta Metall. 22, 687.
203. Van Tendeloo, G., and S. Amelinckx, 1975, in: Electron Microscopy in Materials Science, part III, eds. E. Ruedland M. Vadre (Commission of the European Communities, Luxembourg) p. 773.
204. Völkl, J., 1972, Ber. Bunsen Gesell. 76, 797.
205. Wagner, C., 1961, Z. Elektrochem. 65, 581.
206. Warlimont, H., and G. Thomas, 1970, Met. Sci. J. 4, 47.
207. Weatherly, G.C., and Y.G. Nakagawa, 1971, Scripta Metall. 5, 777.
208. Weins, M., H. Gleiter and B. Chalmers, 1971, J. Appl. Phys. 42, 2639.
209. Wert, J., 1976, Acta Metall. 24, 65.
210. Whitman, W.D., 1926, Amer. J. Sci., Ser. 5, 11, 126.
211. Wingrove, M., and D.M. Taplin, 1969, J. Mater. Sci. 4, 789.
212. Winter, A., 1973, Scripta Metall. 7, 49.
213. Wirth, R., and H. Gleiter, 1981a, Acta Metall. 29, 1825.
214. Wirth, R., and H. Gleiter, 1981b, J. Mater. Sci. 16, 557.
215. Woodruff, D.P., 1973, The Solid-Liquid Interface (Cambridge University Press) p. 39.

К гл. 3

1. Amelinckx, S., 1964, The Direct Observations of Dislocations (Academic, New York).
2. Amelinckx, S., and J. Van Landuyt, 1978, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (North-Holland, Amsterdam) vol. I, p. 107.
3. Amelinckx, S., R. Gevers and J. Van Landuyt, eds., 1978, Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science, vols. I and II (North-Holland, Amsterdam).
4. Andrews, K.W., D.J. Dyson and S.R. Keown, 1971, Interpretation of Electron Diffraction Patterns (Adam Hilger, London).
5. Ashby, M.F., and L.M. Brown, 1963, Phil. Mag. 8, 1093 and 1649.
6. Bacman, J.-J., G. Silvestre and M. Petit, 1981, Phil. Mag. A43, 189.
7. Ball, C.J., 1964, Phil. Mag. 9, 541.
8. Balluffi, R.W., 1980, Grainboundary Structure and Kinetics (ASM, Metals Park, OH).
9. Balluffi, R.W., ed., A. Brokman and A.H. King, 1982, Acta Metall. 30, 1453.
10. Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Rav Spectrometric Analysis (Plenum, New York).
11. Bethe, H.A., 1928, Ann. Phys. (Leipzig) 87, 55.
12. Bethe, H.A., 1933, Handbuch der Physik, vol. 24 (Springer, Berlin) p. 273.
13. Bischoff, E., 1983, unpublished.
14. Bonnet, R., 1981, Phil. Mag. A43, 1165.
15. Bonnet, R., E. Cousineau and D.H. Warrington, 1981, Acta Cryst. A37, 184.
16. Bourret, A., and J. Desseaux, 1979, Phil. Mag. A39, 405.
17. Bourret, A., J. Desseaux and A. Renault, 1982, Phil. Mag. A45, 1.
18. Brokman, A., and R.W. Balluffi, 1981, Acta Metall. 29, 1703.
19. Chadwick, G.A., and D.A. Smith, eds., 1976, Grain-Boundary Structure and Properties (Academic, London).
20. Champness, P.E., G. Cliff and G.W. Lorimer, 1982, Ultramicroscopy 8, 121.
21. Chik, K.P., 1966, Phys. Stat. Sol. 16, 685.
22. Chik, K.P., M. Wilkens and M. Rühle, 1967, Phys. Stat. Sol. 23, 113.
23. Clarebrough, L.M., and C.T. Forwood, 1976, in: Proc. 9th Int. Congress on Electron Microscopy, ed. J.M. Sturgess (Microscopical Society of Canada) vol. II p. 38.
24. Cliff, G., and G.W. Lorimer, 1975, J. Microsc. 103, 203.
25. Cockayne, D.J.H., I.L.F. Ray and M.J. Whelan, 1969, Phil. Mag. 20, 1265.
26. Cockayne, D.J.H., 1978, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (North-Holland, Amsterdam) vol. I, p. 153.
27. Cockayne, D.J.H., and R. Gronsky, 1981, Phil. Mag. A44, 159.
28. Dahmen, U., K.H. Westmacott and G. Thomas, 1981, Acta Metall. 29, 627.
29. Das, S.K., P.R. Okamoto, P.M.J. Fisher and G. Thomas, 1973, Acta Metall. 21, 913.
30. Egerton, R.F., 1979, Ultramicroscopy 4, 169.
31. Egerton, R.F., 1981, in: Analytical Electron Microscopy 1981, ed. R.H. Geiss (San Francisco Press, San Francisco) vol. I, p. 154.
32. English, C., B.L. Eyre and S.M. Holmes, 1980, J. Phys. F10, 1065.
33. Essmann, U., 1966, Phys. Stat. Sol. 17, 725.
34. Eyre, B.L., and R. Bullough, 1965, Phil. Mag. 12, 31.
35. Eyre, B.L., D.M. Maher and R.C. Perrin, 1977, J. Phys. F7, 1359 and 1371.
36. Florjancic, M., M. Rühle and S.L. Sass, 1982, in: Proc. 10th Int. Congress on Electron Microscopy, (Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie) vol. 2, p. 359
37. Föll, H., and M. Wilkens, 1975, Phys. Stat. Sol. (a) 31, 519.
38. Föll, H., and M. Wilkens, 1977, Phys. Stat. Sol. (a) 39, 561.
39. Geiss, R.H., 1979, in: Introduction to Analytical Electron Microscopy, eds. J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy (Plenum, New York) p. 43.
40. Geiss, R.H., eds., 1981, Analytical Electron Microscopy 1981, vols. I and II (San Francisco Press, San Francisco).
41. Gevers, R., 1962, Phil. Mag. 7, 59 and 651.
42. Gevers, R., A. Art and S. Amelinckx, 1963, Phys. Stat. Sol. 3, 1563.
43. Gevers, R., J. Van Landuyt and S. Amelinckx, 1965, Phys. Stat. Sol. 11, 689.
44. Goldstein, J.I., and D.B. Williams, 1981, in: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, eds. G.W. Lorimer, M.H. Jacobs and P. Doig (The Metals Society, London) p. 5.
45. Goldstein, J.I., J.L. Costley, G.W. Lorimer, and S.J.B. Reed, 1977, IITRI Chicago/ILL., p. 317.
46. Goldstein, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, 1981, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Plenum, New York).

47. Gratias, D.. R. Portier, M. Fayard and M. Guymot, 1979, Acta Cryst. **A35**, 885.
48. Häussermann, F., M. Rühle and M. Wilkens, 1972, Phys. Stat. Sol. (b) **50**, 445.
49. Häussermann, F., K.H. Katerbau, M. Rühle and M. Wilkens, 1973, J. Microsc. **98**, 135.
50. Hashimoto, H., A. Howie and M.J. Whelan, 1960, Phil. Mag. **5**, 967.
51. Hashimoto, H., A. Howie and M.J. Whelan, 1962, Proc. Roy. Soc. **A269**, 80.
52. Hawkes, P.W., ed., 1980, Computer Processing of Electron Microscope Images. Topics in Current Physics, vol. 13 (Springer, Berlin).
53. Hazzledine, P.M., H.P. Karnthaler and E. Wintner, 1975, Phil. Mag. **32**, 81.
54. Head, A.K., P. Humble, L.M. Clarebrough, A.J. Morton and C.T. Forwood, 1973. Computer Electron Micrographs and Defect Identification (North-Holland, Amsterdam).
55. Hirsch, P.B., A. Howie and M.J. Whelan 1960, Phil. Trans. Roy. Soc. **A252**, 499.
56. Hirsch, P.B., A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pahsley and M.J. Whelan, 1977, Electron Microscopy of Thin Films (Krieger, Huntington, NY).
57. Howie, A., and Z.S. Basinski, 1968, Phil. Mag. **17**, 1039.
58. Howie, A., and M.J. Whelan, 1961, Proc. Roy. Soc. **A263**, 217.
59. Howie, A., and M.J. Whelan, 1962, Proc. Roy. Soc. **A267**, 206.
60. Hren, J.J., 1979, in: Introduction to Analytical Electron Microscopy, eds. J.J. Hren, J.I. Golstein and D.C. Joy (Plenum, New York) p. 481.
61. Hren, J.J., J.I. Goldstein and D.C. Joy, eds., 1979, Introduction to Analytical Electron Microscopy (Plenum, New York).
62. Humble, P., 1978, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (North-Holland, Amsterdam) vol. I, p. 315.
63. Humble, P., and C.T. Forwood, 1975, Phil. Mag. **31**, 1011 and 1025.
64. Jäger, W., and M. Wilkens, 1975, Phys. Stat. Sol. **32**, 89.
65. Jenkins, M.L., and M. Wilkens, 1976, Phil. Mag. **34**, 1155.
66. Jouffrey, B., Y. Kihn, J.P. Perez, J. Sevely and G. Zanchi, 1978, in: Proc. 9th Int. Congress on Electron Microscopy, vol. III, ed. J.M. Sturgess (Microscopical Society of Canada) p. 292.
67. Joy, D.C., 1981, in: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, eds. G.W. Lorimer, M.H. Jacobs and P. Doig (The Metals Society, London) p. 127.
68. Joy, D., and D.M. Maher, 1980, Ultramicroscopy **5**, 333.
69. Kalonji, G., and J.W. Cahn, 1982, J. Physique **C6**, 25.
70. Katerbau, K.H., 1976, Phys. Stat. Sol. (1) **38**, 463.
71. Katerbau, K.H., 1980, Phys. Stat. Sol. (a) **59**, 211.
72. Katerbau, K.H., 1981, Phil. Mag. **A43**, 409.
73. Kelly, P.M., A. Jostsons, R.G. Blake and J.G. Napier, 1975, Phys. Stat. Sol. (a) **31**, 77.
74. Khachaturyan, A.G., 1974, in: Order-Disorder Transformations in Alloys, ed. H. Warlimont (Springer, Berlin) p. 114.
75. Korner, A., and H.P. Karnthaler, 1980, Phil. Mag. **A42**, 753.
76. Korner, A., and H.P. Karnthaler, 1981, Phys. Stat. Sol. (a) **68**, 19.
77. Krahl, D., K.-H. Hermann and W. Kunath, 1978, in: Proc. 9th Int. Congress on Electron Microscopy, vol. I, ed. J.M. Sturgess (Micrososcopical Society of Canada) p. 42.
78. Krivanek, O.L., S. Isoda and K. Kobayashi, 1977, Phil. Mag. **36**, 331.
79. Krivanek, O.L., and P.R. Swann, 1981, in: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution (The Metals Society, London) p. 136.
80. Laffont, A., and R. Bonnet, 1982, Acta Metall. **30**, 763.
81. Lepski, D., 1974, Phys. Stat. Sol. (a) **24**, 99.
82. Lepski, D., and P. Burck, 1981, Phys. Stat. Sol. (a) **64**, 625.
83. Lepski, D., and P. Burck, 1982, Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 571.
84. Leapman, R.D., S.J. Sanderson and M.J. Whelan, 1978, Met. Sci. **23**, 215.
85. Lorimer, G.W., M.H. Jacobs and P. Doig, eds., 1981, Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution (The Metals Society, London).
86. Maher, D.M., and B.L. Eyre, 1971, Phil. Mag. **23**, 409.
87. Mathews, J.W., and W.M. Stobbs, 1977, Phil. Mag. **36**, 373.
88. McIntyre, K.G., and L.M. Brown, 1966, J. Physique **27**, C3-178.
89. Niedrig, H., 1978, Scanning **1**, 17.
90. Olson, G.B., and M. Cohen, 1979, Acta Metall. **27**, 1907.
91. Pennisson, J.M., R. Gronsky and J.B. Brosse, 1982, Scripta Metall. **16**, 1239.
92. Pogany, I.N., and I.T. Turner, 1968, Acta Cryst. **A24**, 103.
93. Pond, R.C., 1979, Phil. Mag. **37**, 699.
94. Powell, C.J., 1976, in: National Bureau of Standards, Spec. Publ. 460, eds. K.K.J. Heinrich, D.E. Newbury and H. Yakowitz (National Bureau of Standards, Washington) p. 97.
95. Radi, G., 1970, Acta Cryst. **A26**, 41.
96. Rossouw, C.J., R.F. Egerton and M.J. Whelan, 1976, Vacuum **26**, 427.
97. Rühle, M., 1967, Phys. Stat. Sol. **19**, 263 and 279.
98. Rühle, M., and G. Petzow, 1981, in: Surface and Interfaces in Ceramic and Cermaic–Metal Systems, eds. J. Pask and A. Evans (Plenum, New York) p. 167.
99. Rühle, M., and M. Wilkens, 1967, Phil. Mag. **15**, 1075.
100. Rühle, M., and M. Wilkens, 1975, Cryst. Lattice Defects **6**, 129.
101. Saldin, D.K., A.Y. Stathopoulos and M.J. Whelan, 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **41**, 350.
102. Sass, S.L., and P.D. Bristowe, 1980, in: Grainboundary Structure and Kinetics, ed. R.W. Ballufi (ASM, Metals Park, OH). p. 71.
103. Schober, T., and R.W. Balluffi, 1969, Phil. Mag. **20**, 511.
104. Shannon, J., and L. Katz, 1970, Acta Cryst **B26**, 102.
105. Siems, R., P. Delavignette and S. Amelinckx, 1962, Phys. Stat. Sol. **2**, 421.
106. Sinclair, R., R. Gronsky and G. Thomas, 1976, Acta Metall. **24**, 789.
107. Smith, D.A., 1976, in: Grain-Boundary Structure and Properties, eds. G.A. Chadwick and D.A. Smith (Academic, London) p. 321.
108. Spence, J.C.H., 1981, Experimental High-Resolution Electron Microscopy, (Clarendon Press, Oxford).
109. Spence, J.C.H., and H. Kolar, 1979, Phil. Mag. **A39**, 59.
110. Steeds, J.W., 1966, Proc. Roy. Soc. **A292**, 343.
111. Steeds, J.W., 1979, in: Introduction to Analytical Electron Microscopy, eds. J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy (Plenum, New York) p. 481.
112. Stobbs, W.M., and C.H. Sworne, 1971, Phil. Mag. **24**, 1365.
113. Takagi, S., 1962, Acta Cryst. **15**, 1310.
114. Thomas, G., and M.J. Goringe, 1979, Transmission Electron Microscopy of Materials (Wiley, New York).
115. Thompson-Russell, K.C., and J.W. Edington, 1977, in: Practical Electron Microscopy in Materials Science, vol. 5 (Mac Millan, London).
116. Tighe, N.J., 1976, in: Electron Microscopy in Mineralogy, ed. H.R. Wenk (Springer, Berlin).
117. Tunstall, W.J., P.B. Hirsch, and J.W. Steeds, 1964, Phil. Mag. **9**, 99.
118. Van Landuyt, J., R. Gevers and S. Amelinckx, 1965, Phys. Stat. Sol. **10**, 319.
119. Van Tendeloo, G., and S. Amelinckx, 1977, Phys. Stat. Sol. (a) **43**, 553.
120. Van Tendeloo, G., and S. Amelinckx, 1978, Phys. Stat. Sol. (a) **50**, 53.
121. Wenk, H.R., 1976, Electron Microscopy in Mineralogy (Springer, Berlin).
122. Wilkens, M., 1964, Phys. Stat. Sol. **6**, 939.
123. Wilkens, M., 1978, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (North-Holland, Amsterdam) vol. I, p. 185.
124. Wilkens, M., 1981, Phys. Stat. Sol. (a) **69**, 123.
125. Wilkens, M., and E. Hornbogen, 1964, Phys. Stat. Sol. **4**, 557.
126. Wilkens, M., and H.O,K. Kirchner, 1981, Phil. Mag. **A43**, 139.
127. Wilkens, M., and M. Rühle, 1982, Phys. Stat. Sol. (b) **49**, 749.
128. Wilkens, M., M. Rühle and F. Häussermann, 1967, Phys. Stat. Sol. **22**, 689.
129. Wilkens, M., K.H. Katerbau and M. Rühle, 1973, Z. Naturf. **28a**, 681.
130. Wilkens, M., M.L. Jenkins and K.H. Katerbau, 1977, Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 103.
131. Zancchi, G., J. Sevely and B. Jouffrey, 1977, in: Proc. 5th Int. Conf. on High Voltage Electron Microscopy, Kyoto (Japanese Society for Electron Microscopy) p. 117.

К гл. 4

1. Aalders, J., 1982, theses, Utrecht Univ.
2. Acuña, R.J., 1980, J. Mater. Sci. **15**, 20.
3. Ait-Salem, M., T. Springer, A. Heidemann and B. Alefeld, 1979, Phil. Mag. **39**, 797.
4. Alcacer, L., ed., 1980, The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids (Reidel, Boston).
5. Atkinson, H.H., 1959, J. Appl. Phys. **30**, 637.
6. Atkinson, H.H., and P.B. Hirsch, 1958a, Phil. Mag. **3**, 213.
7. Atkinson, H.H., and P.B. Hirsch, 1958b, Phil. Mag. **3**, 862.
8. Atkinson, H.H., and R.D. Lowde, 1957, Phil. Mag. **2**, 589.
9. Auvray, X., P. Georgopoulos and J.B. Cohen, 1981, Acta Metall. **29**, 1061.
10. Axe, J.D., 1983, Physica B, to be published.
11. Bacon, G.E., 1975, Neutron Diffraction (Clarendon Press, Oxford).
12. Bardhan, P., and J.B. Cohen, 1976, Acta Cryst. **A32**, 597.

13. BARDHAN, P., H. CHEN and J.B. COHEN, 1977, Phil. Mag. **35**, 11653.
14. BARRETT, C.S., and T.B. MASSALSKI, 1980, Structure of Metals (Pergamon Press, Oxford).
15. BAUER, G.S., 1979, Diffuse Elastic Neutron Scattering, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 291.
16. BEEMAN, W.W., P. KAESBERG, J.W. ANDEREGG and M.B. WEBB, 1957, Size of Particles and Lattice Defects, in: Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, vol. 32 (Springer, Berlin) p. 321.
17. BIENENSTOCK, A., 1981, Materials Research at Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, in: EXAPS Spectroscopy, eds. B.K. Teo and D.C. Joy (Plenum, New York) p. 185.
18. BIRR, M., A. HEIDEMANN and B. ALEFELD, 1971, Nucl. Instr. and Meth. **95**, 435.
19. BORIE, B., and C.J. SPARKS, 1971, Acta Cryst. **A27**, 198.
20. BOUCHIAT, H., E. DARTYGE, P. MONOD and M. LAMBERT, 1981, Phys. Rev. **B23**, 1375.
21. BROWN, P.J., 1979 Neutron Crystallography, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 69.
22. BURKEL, E., B. v. GUÉRARD, H. METZGER, J. PEISL and C.M.E. ZEYEN, 1979, Z. Phys. B35, 227.
23. CAHN, J.W., 1961, Acta Metall. **9**, 795.
24. CAHN, J.W., 1968, Trans. AIME **242**, 166.
25. CHAKRAVARTI, B., E.A. STARKE, JR., C.J. SPARKS and R.O. WILLIAMS, 1974, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1317.
26. CHEN, H., and J.B. COHEN, 1977, J. Physique **38**, C7-314.
27. CHEN, H., J.B. COHEN and R. GHOSH, 1977, J. Phys. Chem. Solids **38**, 855.
28. CHEN, H., R.J. COMSTOCK and J.B. COHEN, 1979, Ann. Rev. Mater. Sci. **9**, 51.
29. CHEN, P.C., B.O. HALL and P.G. WINCHELL, 1980, Metallurg. Trans. **11A**, 1323.
30. CLAPP, P.C., 1971, Phys. Rev. **B4**, 255.
31. CLAPP, P.C., and S.C. MOSS, 1968, Phys. Rev. **171**, 754.
32. COHEN, J.B., 1970, The Order–Disorder Transformation, in: Phase Transformations (ASM, Metals Park, Ohio) p. 561.
33. COHEN, J.B. and P. GEORGOPOULOS, 1982, Scripta Metall. **16**, 1107.
34. COMÈS, R., and G. SHIRANE, 1979, X-Ray and Neutron Scattering from One-Dimensional Conductors, in: Highly Conducting One-Dimensional Solids, eds., J.T. Devreese, R.P. Evrard and V.E. van Doren (Plenum, New York) p. 17.
35. COMÈS, R., M. LAMBERT and H.R. ZELLER, 1973, Phys. Stat. Sol. **58**, 587.
36. COOK, H., 1969, J.Chem. Solids **30**, 2427.
37. COOK, H.E., 1976, Mater. Sci. Eng. **25**, 127.
38. COOK, H.E., D. DE FONTAINE and J.E. HILLIARD, 1969, Acta Metall. **17**, 765.
39. COOPER, M., 1977, Contemp. Phys. **18**, 489.
40. COWLEY, J.M., 1950, J. Appl. Phys. **21**, 24.
41. COWLEY, J.M., 1981, Diffraction Physics, 2nd Ed. (North-Holland, Amsterdam).
42. COWLEY, J.M., and S. WILKINS, 1972, Derivation of Long-Range Interaction Energies from Diffuse Scattering in Diffraction Patterns, in: Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, eds. P.C. Gehlen, J.R. Beeler and R.I. Jaffee (Plenum, New York) p. 265.
43. COWLEY, J.M., J.B. COHEN, M.B. SALAMON and B.J. WUENSCH, eds., 1979, Modulated Structures – 1979, Proc. Conf. Kailua Kona, Hawaii 1979 (AIP, New York).
44. CRIBIER, D., B. JACROT, L. MADHAV RAO and B. FARNOUX, 1964, Phys. Lett. **9**, 106.
45. CROCE, P., and L. NÉVOT., 1976, Rev. Phys. Appl. **11**, 113.
46. CULLITY, B.D., 1977, Elements of X-ray Diffraction (Addison–Wesley, Reading, MA).
47. CURRAT, R., and R. PYNN, 1979, Phonons and Phase Transitions, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 131.
48. DARTYGE, E., H. BOUCHIAT and P. MONOD., 1982, Phys. Rev. B25, 6995.
49. DARWIN, C.G., 1922, Phil. Mag. **43**, 800.
50. DE BERGEVIN, F., and M. BRUNEL, 1972, Phys. Lett. **39A**, 141.
51. DEDERICHS, P.H., 1969, Phys. Rev. **188**, 1175.
52. DEDERICHS, P.H., 1973, J. Phys. **F3**, 471.
53. DEDERICHS, P.H., C. LEHMANN, H.R. SCHOBER, A. SCHOLZ and R. ZELLER, 1978, J. Nucl. Mater. **69/70**, 176.
54. DE FONTAINE, D., 1971, J. Appl. Crystallogr. **4**, 15.
55. DE FONTAINE, D., 1979, Solid State Phys. **34**, 74.
56. DELAFOND, A., A. NAUDON and C. TEMPLER, 1981, Nucl. Instr. and Meth. **182/183**, 379.
57. EHRHART, P., and W. SCHILLING, 1973, Phys. Rev. **B8**, 2604.
58. EHRHART, P., and U. SCHLAGHECK, 1974, J. Phys. **F4**, 1589.
59. EHRHART, P., W. SCHILLING and H.-G. HAUBOLD, 1974, Adv. Solid State Phys. **14**, 87.
60. EISENRIEGLER, E., 1971, Cryst. Lattice Defects **2**, 181.
61. ENGELMANN, G., A. STEYERL, A. HEIDEMANN, G. KOSTORZ and H. MUGHRABI, 1979, Z. Phys. **B35**, 345.
62. EPPERSON, J.E., 1979, J. Appl.Crystallogr. **12**, 351.
63. EPPERSON, J.E., P. FÜRNROHR and C. ORTIZ, 1978a, Acta Cryst. **A34**, 667.
64. EPPERSON, J.E., K.W. GERSTENBERG, D. BERNER, G. KOSTORZ and C. ORTIZ, 1978b, Phil. Mag. **A38**, 529.
65. FEDOROVA, I.S., and P.W. SCHMIDT, 1978, J. Appl. Crystallogr. **11**, 405.
66. FLANK, A.-M, M. LARIJDANI and A. NAUDON, 1981, C.R. Acad. Sci. (Paris) **292**, 995.
67. FONTAINE, A., P. LAGARDE, A. NAUDON, D. RAOUX and D. SPANJAARD, 1979, Phil. Mag. **B40**, 17.
68. FRIEDEL, J., and L.E. Hedman, 1978, J. Physique **39**, 1225.
69. FÜRNROHR, P., J.E. EPPERSON and V. GEROLD, 1980, Z. Metallk. **71**, 403.
70. FURUKAWA, H., 1979, Phys. Rev. Lett. **43**, 136.
71. GALOTTO, C.P., P. PIZZI, H.WALTHER, V. ANGELASTRO, N. CERULLO and G. CHERUBINI, 1976, Nucl. Instr. and Meth. **134**, 369.
72. GEHLEN, P.C., and J.B. COHEN, 1965, Phys. Rev. **139**, A844.
73. GEORGOPOULOS, P., and J.B. COHEN, 1977a, J. Physique **12**, C7-191.
74. GEORGOPOULOS, P., and J.B. COHEN, 1977b, Scripta Metall. **11**, 147.
75. GEORGOPOULOS, P., and J.B. COHEN, 1979, Direct Methods of Analyzing Diffuse Scattering, in: Modulated Structures – 1979, Proc. Conf. Kailua Kona, Hawaii 1979, eds. J.M. Cowley, J.B. Cohen, M.B. Salamon and B.J. Wuensch (AIP, New York) p. 21.
76. GEORGOPOULOS, P., and J.B. COHEN, 1981, Acta Metall. **29**, 1535.
77. GEROLD, V., 1954, Z. Metallk. **45**, 593, 599.
78. GEROLD, V., 1958, Acta Cryst. **11**, 236.
79. GEROLD, V., 1967, Application of Small-Angle X-Ray Scattering to Problems in Physical Metallurgy and Metal Physics, in: Small-Angle X-Ray Scattering, Proc. Conf. Syracuse University, 1965, ed. H. Brumberger (Gordon and Breach, New York) p. 277.
80. GEROLD, V., and E. BUBECK, 1982, Scripta Metall. **16**, 1101.
81. GEROLD, V., and G. KOSTORZ, 1978, J. Appl. Crystallogr. **11**, 376.
82. GLATTER, O., 1982a, Data Treatment, in: Small-Angle X-Ray Scattering, eds. O. Glatter and O. Kratky (Academic, London) p. 119.
83. GLATTER, O., 1982b Interpretation, in: Small-Angle X-Ray Scattering, eds. O. Glatter and O. Kratky (Academic, London) p. 167.
84. GOBIN, P.F., and G. GUENIN, 1978, Martensitic Transformation: an Approach to the Martensitic Nucleation Problem, in: Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys (Les Editions de Physique, Orsay) p. 573.
85. GÖLTZ, G., 1976, dissertation, Univ. Stuttgart.
86. GÖLTZ, G., and H. KRONMÜLLER, 1980, Phys. Lett. **77A**, 70.
87. GÖLTZ, G., A. HEIDEMANN, H. MEHRER, A. SEEGER and D. Wolf,, 1980, Phil. Mag. **A41** 723.
88. GRAGG, J.E., JR., and J.B. COHEN, 1971, Acta Metall. **19**, 507.
89. GRAGG, J.E., JR., P. BARDHAN and J.B. COHEN, 1971, The "Gestalt" of Local Order, in: Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors, eds. R.E. Mills, E. Ascher and R.I. Jaffee (McGraw–Hill, New York) p. 309.
90. GRAGG, J.E., M. HAYAKAWA and J.B. COHEN, 1973, J. Appl. Crystallogr. **6**, 59.
91. GUINIER, A., 1938, Nature (London) **142**, 569.
92. GUINIER, A., 1939, Ann. Phys. (Paris) [11] **12**, 161.
93. GUINIER, A., 1963, X-Ray Diffraction, transl. P. Lorrain and D. Lorrain (Freeman, San Francisco).
94. GUINIER, A., and G. FOURNET, 1955, Small-Anlge Scattering of X-Rays, transl. C.B. Walker (Wiley, New York).
95. GUREVICH, I.I., and L.V. TARASOV, 1968, Low-Energy Neutron Physics, transl. eds. R.I. Sharp and S. Chomet (North-Holland, Amsterdam).
96. GUYOT, F., and J.P. SIMON, 1983, Studies of Clustering During Decomposition by Neutron Small Angle Scattering, Proc. Int. Conf. Phase Transformations, Pittsburgh 1981 (ASM, Metals Park, OH) p. 325.
97. HALPERN, O., and M.H. JOHNSON, 1939, Phys. Rev. **55**, 898.
98. HAUBOLD, H.-G., 1975, J. Appl. Crystallogr. **8**, 175.
99. HAUBOLD, H.-G., and D. MARTINSEN, 1978, J. Nucl. Mater. **69/70**, 644.
100. HAYAKAWA, M., and J.B. COHEN, 1975, Acta Cryst. **A31**, 635.
101. HAYAKAWA, M., P. BARDHAN and J.B. COHEN, 1975, J. Appl. Crystallogr. **8**, 87.
102. HAYTER, J.B., 1976, Recent Developments in Polarized Neutrons, in: Proc. Conference on Neutron Scattering, Vol. II, Gatlinburg 1976, ed. R.M. Moon (US Dept. Commerce, Springfield, VA, CONF 76061-P2) p. 1074.
103. HENDRICKS, R.W., 1976, Trans. Am. Crystallogr. Assoc. **12**, 103.
104. HENDRICKS, R.W., J. SCHELTEN and G. LIPPMANN, 1977, Phils. Mag. **36**, 907.
105. HENNION, M., D. RONZAUD and P. GUYOT, 1982, Acta Metall. **30**, 599.

106. Hicks, T.J., 1979, Magnetic Inhomogeneities, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 337.
107. Houska, C.R., 1980, The Investigation of Composition Variations by Diffraction, in: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 19 (Experimental Methods, Part A) ed. H. Herman (Academic, New York) p. 63.
108. International Tables for Crystallography, vol. I (1952), vol. II (1959), vol. III (1962), ed. K. Lonsdale, vol. IV (1974), eds. J.A. Ibers and W.C. Hamilton (Kynoch Press, Birmingham).
109. James, M.R., and J.B. Cohen, 1980, The Measurement of Residual Stresses by X-Ray Diffraction Techniques, in: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 19 (Experimental Methods, Part A), ed. H. Herman (Academic New York) p. 2.
110. James, R.W., 1963, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, 3rd Ed. (Bell, London).
111. Kajzar, F., G. Parette and B. Babic, 1981, J. Phys. Chem. Solids **42**, 501.
112. Kettunen, P.O., T. Lepistö, G. Kostorz and G. Göltz, 1981, Acta Metalk. **29**, 969.
113. Kohn, W., 1959, Phys. Rev. Lett. **2**, 393.
114. Kostorz, G., 1976, Z. Metall. **67**, 704.
115. Kostorz, G., 1979, Small-Angle Scattering, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 227.
116. Kostorz, G., 1982, Inorganic Substances, in: Small-Angle X-Ray Scattering, eds. O. Glatter and O. Kratky (Academic, London) p. 467.
117. Kostorz, G., 1983, Physica B, to be published.
118. Kostorz, G., and S.W. Lovesey, 1979, Neutron Scattering – General Introduction, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p.1.
119. Krivoglaz, M.A., 1969, Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, translated from Russian, ed. S.C. Moss (Plenum, New York).
120. Kronmüller, H., A. Seeger and M. Wilkens, 1963, Z. Phys. **171**, 291.
121. Langer, J.S., and A.J. Schwartz, 1980, Phys. Rev. **A21**, 948.
122. Langer, J.S., M. Bar-on and H.D. Miller, 1975, Phys. Rev. **A11**, 1417.
123. Laridjani, M., and J.F. Sadoc, 1981, J. Physique **42**, 1293.
124. Laslaz, G., G. Kostorz, M. Roth, P. Guyot and R.J. Stewart, 1977a, Phys. Stat. Sol. (a) **41**, 577.
125. Laslaz, G., P. Guyot and G. Kostorz, 1977b, J. Physique **38**, C7-406.
126. Lebowitz, J.L., J. Marro and M.H. Kalos, 1982, Acta Metall. **30**, 297.
127. Lefebvre, S., F. Bley, M. Bessière, M. Fayard, M. Roth and J.B. Cohen, 1980, Acta Cryst. **A36**, 1.
128. Lefebvre, S., F. Bley, M. Fayard and M. Roth, 1981, Acta Metall. **29**, 749.
129. Lepistö, T., J. Yli-Kauppila, P. Kettunen and P. Hautojärvi, 1981, Phys.Stat. Sol. (a) **67**, K93.
130. Lindberg, V.W., J.D. McGervey, R.W. Hendricks and W. Triftshäuser, 1977, Phil. Mag. **36**, 117.
131. Lipson, H. and W. Cochran, 1953, The Determination of Crystal Structures (Bell, London).
132. Maier-Leibnitz, H., 1966, Nukleonik **8**, 61.
133. Marro, J., J.L. Lebowitz and M.H. Kalos, 1979, Phys. Rev. Lett. **43**, 282.
134. Marshall, W., and S.W. Lovesey, 1971, Theory of Thermal Neutron Scattering (Oxford Univ. Press, London and New York).
135. Martin, G., 1978, The Theories of Unmixing Kinetics of Solid Solutions, in: Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys (Les Editions de Physique, Orsay) p. 337.
136. Meardon, B., and Kostorz, 1975, ILL-Annexe to the Annual Report (Grenoble) p. 207.
137. Messoloras, S., 1974, Ph.D. thesis, Univ. of Reading.
138. Metcalfe, E., and J.A. Leake, 1975, Acta Metall. **23**, 1135.
139. Metzger, H., and H. Peisl, 1978, J. Phys. **F8**, 391.
140. Metzger, H., J. Peisl and J. Wanagel, 1976, J. Phys. **F6**, 2195.
141. Metzger, H., H. Behr and J. Peisl, 1981, Solid State Commun. **40**, 789.
142. Metzger, H., H. Behr and J. Peisl, 1982, Z. Phys. **B46**, 295.
143. Mimault, J, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S. Sadoc and D. Spanjaard, 1981, J. Phys. **F11**, 1311.
144. Mirebeau, I., M.C. Cadeville, G. Parette and I.A. Campbell, 1982, J. Phys. **F12**, 25.
145. Mittemeijer, E.J., and R. Delhez, 1980, Determination of Compositional Variations by X-Ray Diffraction Line Profile Analysis, in: Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction, Gaithersburg, MD, June 1979, (NBS Special Publication 567) p. 271.
146. Moss, S.C., 1966, Local Order in Solid Alloys I, in: Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction, eds. J.B. Cohen and J.E. Hilliard (Gordon and Breach, New York) p. 95.
147. Moss, S.C., 1969, Phys. Rev. Lett. **22**, 1108.
148. Moss, S.C., 1977, J. Physique **38**, C7-440.
149. Moss, S.C., 1982, Structure and Phase Transitions in V_2D and V_2H, in: Proc. Int. Symp. on the Electronic structure and Properties of Hydrogen in Metals, Richmond, VA, 1982, eds. P. Jena and C.B. Satterthwaite (Plenum, New York) p. in press.
150. Moss, S.C., and P.C. Clapp, 1968, Phys. Rev. **171**, 764.
151. Moss, S.C., and R.H. Walker, 1975, J. Appl. Crystallogr. 8, 96.
152. Mozer, B., D.T. Keating and S.C. Moss, 1968, Phys. Rev. **175**, 868.
153. Mundy, J.N., 1971, Phys. Rev. **B3**, 2431.
154. Naudon, A., and A.-M. Flank, 1982, Study by Small-Angle Scattering of X-Rays of Concentration Fluctuations in Some Metallic Glasses, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai 1981 (Japan. Inst. Met., Sendai) p. 425.
155. Naudon, A., M. Lemonnier and F. Rousseaux, 1979, C.R. Acad. Sci. (Paris) **288**, 21.
156. Nicklow, R.M., 1979, Phonons and Defects, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 191.
157. Nicklow, R.M., W.P. Crummet and J.M. Williams, 1979, Phys. Rev. **B12**, 5034.
158. Nold, E., P. Lamparter, H. Olbrich, G. Rainer-Harbach and S. Steeb, 1981, Z. Naturf. **36a**, 1032.
159. Ohshima, K.-I., D. Watanabe and J. Harada, 1976, Acta Cryst. **A32**, 883.
160. Osamura, K., K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami, S. Takayama, 1981a, J. Mater. Sci. **16**, 957.
161. Osamura, K., K. Shibue, R. Suzuki and Y. Murakami, 1981b, Colloid and Polymer Sci. **259**, 677.
162. Osamura, K., R. Suzuki, and Y. Murakami, 1982a, SAXS Study on the Structure of Amorphous Metallic Alloys, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai 1981 (Japan. Inst. Met., Sendai) p. 431.
163. Osamura, K., H. Tsunekawa, Y. Murakami, M. Ono, H. Yoshida, S. Okamoto, Y. Monju and T. Fukuzuka, 1982b, J. Appl. Crystallogr. **15**, 611.
164. Osamura, K., S. Ochiai and S. Takayama, 1983, J. Nucl. Mat., to be published.
165. Page, R., J.R. Weertman and M. Roth, 1982, Acta Metall. **30**, 1357.
166. Palacios, J., D. Schwahn and H. Rauch, 1981, NDT International, August 1981, 189.
167. Parker, B.A., 1972, J. Appl. Crystallogr. **5**, 372.
168. Peisl, H., 1976, J. Physique **37**, C7-47.
169. Peisl, H., R. Balser and H. Peters, 1974, Phys. Lett. **46A**, 263.
170. Porod, G., 1951, Kolloid-Z. 124, 83.
171. Porod, G., 1982, General Theory, in: Small-Angle X-Ray Scattering, eds. O. Glatter and O. Kratky (Academic, London) p. 17.
172. Pynn, R., 1978, J. Phys. **F8**, 1.
173. Raoux, D., A. Fontaine, P. Lagarde and A. Sadoc, 1981, Phys. Rev. **B24**, 5547.
174. Roth, M., 1977, J. Appl. Crystallogr. **10**, 172.
175. Rundman, K.B., and J.E. Hilliard, 1967, Acta Metall. **15**, 1025.
176. Safronova, L.A., A.A. Katsnel'son, S.V. Sveshnikov and Yu. M. L'vov, 1977, Fiz. Met. Metalloved. **43**, 76.
177. Sanchez, J.M., and D. de Fontaine, 1977, J. Physique **38**, C7-444.
178. Scheuer, H., 1977, dissertation, Univ. Bochum.
179. Schmatz, W., 1969, Studies of Point Defects and Defect Clusters by Small-Angle and Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons, in: Vacancies and Interstitials in Metals, Jülich Conf. 1968, eds. A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl (North-Holland, Amsterdam) p. 589.
180. Schmatz, W., 1973, X-Ray and Neutron Scattering Studies on Disordered Crystals, in: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 2, ed. H. Herman (Academic, New York) p. 105.
181. Schmatz, W., 1975, Riv. Nuovo Cim. **5**, 398.
182. Schmatz, W., 1976, Neutron Small-Angle Scattering: Experimental Techniques and Applications, in: Proc. Conference on Neutron Scattering, vol. II, Gatlinburg 1976, ed. R.M. Moon (US Dept. Commerce, Springfield, VA, CONF 76061-P2) p. 1037.
183. Schmatz, W., 1978, Disordered Structures, in: Neutron Diffraction, ed. H. Dachs (Springer, Berlin, Heidelberg, New York) ch. 5.
184. Schmatz, W., P.H. Dederichs and H. Scheuer, 1974, Z. Phys. **270**, 337.
185. Schwahn, D., and W. Schmatz, 1978, Acta Metall. **26**, 1571.
186. Schwahn, D., W. Kesternich and H. Schuster, 1981, Metallurg. Trans. **12A**, 155.
187. Schwartz, L.H., and J.B. Cohen, 1977, Diffraction from Materials (Academic, New York).
188. Seeger, A.K., 1959, J. Appl. Phys. **30**, 629.
189. Seeger, A., 1961, Phys. Stat. Sol. **1**, 670.
190. Seeger, A., and E. Kröner, 1959, Z. Naturf. **A14**, 74.
191. Seeger, A., and M. Rühle, 1963, Ann. Phys. (Leipzig) **11**, 216.
192. Seeger, A., E. Mann and V. Jan, 1962, J. Phys. Chem. Solids **23**, 639.

193. SEGMÜLLER, A., 1979, Small-Angle Interferences of X-Rays Reflected from Periodic and Near-Periodic Multilayers, in: Modulated Structures – 1979, Proc. Conf. Kailua Kona, Hawaii 1979, eds. J.M. Cowley, J.B. Cohen, M.B. Salamon and B.J. Wuensch (AIP, New York) p. 78.
194. SEITZ, E., and D. DE FONTAINE, 1976, UCLA Report No. 34, P201-17, Eng. 7690 (Univ. of California, Los Angeles).
195. SEMENOSKAYA, S.V., 1974, Phys. Stat. Sol. (b) **64**, 291.
196. SINGHAL, S.P., H. HERMAN and G. KOSTORZ, 1978, J. Appl. Crystallogr. **11**, 572.
197. SKÖLD, K., M.H. MUELLER and T.O. BRUN, 1979, Hydrogen in Metals, in: Neutron Scattering, ed. G. Kostorz (Academic, New York) p. 423.
198. SPARKS, JR., C.J., 1981, Phys. Today, May 1981, p. 49.
199. SPARKS, C.J. and B. BORIE, 1966, Methods of Analysis for Diffuse X-Ray Scattering Modulated by Local Order and Atomic Displacement, in: Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction eds. J.B. Cohen and J.E. Hilliard (Gordon and Breach, New York) p. 5.
200. SPRINGER, T., 1977, Molecular Rotations and Diffusion in Solids, in Particular Hydrogen in Metals, in: Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering, eds. S.W. Lovesey and T. Springer (Springer, Berlin, Heidelberg, New York) p. 255.
201. STERN, E.A., 1974, Phys. Rev. **B10**, 3027.
202. SUZUKI, H., J. HARADA, T. NAKASHIMA and K. ADACHI, 1982, Acta Cryst. **A38**, 522.
203. SUZUKI, K., K. DOI and K. KOHRA, 1981, Japan. J. Appl. Phys. **20**, L271.
204. TIBALLS, J.E., 1975, J. Appl. Crystallogr. 8, 111.
205. TRINKAUS, H., 1972, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 307.
206. TRINKAUS, H., 1975, Z. Naturf. **28a**, 980.
207. UNGÁR, T., H. MUGHRABI and M. WILKENS, 1982, Acta Metall. **30**, 1861.
208. V. GUÉRARD, B., D. GRASSE and J. PEISL, 1980, Phys. Rev. Lett. **44**. 262.
209. VRIJEN, J., and S. RADELAAR, 1978, Phys. Rev. **B17**, 409.
210. VRIJEN, J., J. AALDERS, C. VAN DIJK and S. RADELAAR, 1980, Phys. Rev. **B22**, 1503.
211. WAGNER, C.N.J., 1966, Analysis of the Broadening and Changes in Position of Peaks in an X-Ray Powder Pattern, in: Local Atomic Arrangement Studied by X-Ray Diffraction, eds. J.B. Cohen and J.E. Hilliard (Gordon and Breach, New York) p. 219.
212. WAGNER, C.N.J., 1978, J. Non-Cryst. Solids **31**, 1.
213. WAGNER, C.B., and A. GUINIER, 1953, Acta Metall. **1**, 568.
214. WALTHER, H., and P. PIZZI, 1980, Small Angle Neutron Scattering for Nondestructive Testing, in: Research Techniques in Nondestructive Testing, vol. IV, ed. R.S. Sharpe (Academic, London) p. 341.
215. WARREN, B.E., 1969, X-Ray Diffraction (Addison–Wesley, Reading, MA).
216. WERNER, K., W. SCHMATZ, G.S. BAUER, E. SEITZ, A. BARATOFF and H.J. FENZL, 1978, J. Phys. **F8**, L207.
217. WILKENS, M., 1969, Acta Metall. **17**, 1155.
218. WILKENS, M., 1970, Phys. Stat. Sol. (a) **2**, 359.
219. WILKENS, M., 1975, J. Appl. Crystallogr. **8**, 191.
220. WILKINS, S., 1970, Phys. Rev. **B2**, 3935.
221. WILKINS, S.(W.) and C.G. SHIRLEY, 1975, J. Appl. Crystallogr. **8**, 107.
222. WILLIAMS, R.O., 1972, ORNL Report No. 4828 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
223. WILLIAMS, R.O., 1976, ORNL Report No. 5140 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
224. WILLIS, B.T.M. and A.W. PRYOR, 1975, Thermal Vibrations in Crystallography (Cambridge Univ. Press, London).
225. WINDSOR, C.G., 1981, Pulsed Neutron Scattering (Taylor and Francis, London).
226. WINICK, H. and DONIACH, S., eds., 1980, Synchrotron Radiation Research (Plenum, New York).
227. YOO, M.H., J.C. OGLE, B.S. BORIE, E.H. LEE and R.W. HENDRICKS, 1982, Acta Metall. **30**, 1733.
228. ZACHARIASEN, W.H., 1945, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals (Wiley, New York).

К гл. 5

1. ASHBY, M.F., 1972, Acta Metall. **20**, 887
2. AUST, K.T., and J.H. WESTBROOK, 1965, Lattice Defects in Quenched Metals (Academic Press, London) p. 771.
3. AUST, K.T., R.E. HANNEMAN, P. NIESSEN and J.H. WESTBROOK, 1968, Acta Metal. **16**, 291.
4. BATTE, A.D., J.M. BREAR, S.R. HOLDSWORTH, J. MYERS and P.R. REYNOLDS, 1980, Phil. Trans. Roy. Soc. **A295**, 253.
5. BAUN, W.L., N.T. MCDEVITT and J.S. SOLOMON, 1976, Surface Analysis Techniques for Metallurgical Applications Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Publ. **596**, 86.
6. BENNINGHOVEN, A., J. GIBER, J. LASLO, M. RIEDEL and H. WERNER, Eds., 1982, Springer Series in Chemical Physics, **19**, Secondary Ion Mass Spectroscopy. SIMS III. (Sprinter, Berlin).
7. BERNARDINI, J., P. GAS, E.D. HONDROS and M.P. SEAH, 1982, Proc. Roy. Soc. **A379**, 159.
8. BORISOV, V.T., V.M. GOLIKOV and G.V. SCHERBEDINSKIY, 1964, Phys. Met. Metallogr. **17**, 80.
9. BOYD, J.D., and R.B. NICHOLSON, 1971, Acta Metall. **19**, 1379.
10. BULLOCK, E., C. LEA and M. MCLEAN, 1979, Met. Sci. **13**, 373.
11. BRIANT, C.L., 1981, Scripta Metall. **15**, 1013.
12. BRIANT, C.L., Acta Metall. **31**, 257.
13. BRIGGS, D., 1982, Surf. and Interface Anal. **4**, 151.
14. BRIGGS, D., and M.P. SEAH, 1983, Surface Analysis by Auger and Photo-Electron Spectroscopy (Wiley–Heyden, London).
15. BRUNAUER, S., L.S. DEMING, W.E. DEMING and E.J. TELLER, 1940, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723.
16. CARR, F.L., M. GOLDMAN, L.D. JAFFE and D.C. BUFFUM, 1953, Trans. AIME **197**, 998.
17. LE CLAIRE, A.D., 1975, Thin Solid Films **25**, 1.
18. COBLE, R.L., 1963, J. Appl. Phys. **34**, 1679.
19. DEFAY, R., I. PRIGOGINE, A. BELLOMANS and D.H. EVERETT, 1966, Surface Tension and Adsorption (Longmans, London).
20. DELAMARE, F., and G.E. RHEAD, 1971, Surf. Sci. **28**, 267.
21. DOIG, P. and P.E.J. FLEWITT, 1981, Acta Metall. **29**, 1831.
22. DOIG, P., D. LONSDALE and P.E.J. FLEWITT, 1981, Metallurg. Trans. **12A**, 1277.
23. DUMOULIN, P.H., M. GUTTMANN, M. FOUCAULT, M. PALMIER, M. WAYMAN and M. BISCONDI, 1980, Met. Sci. **14**, 1.
24. EGERT, B., and G. PANZNER, 1982, Surf. Sci. **118**, 345.
25. ERHART, H., and H.J. GRABKE, 1981, Met. Sci. **15**, 401.
26. EWING, R.H., 1971, Acta MEtall. **19**, 1359.
27. FRANZONI, U., H. GORETZKI and S. STURLESE, 1981, Scripta Metall. **15**, 743.
28. GAS, P., M. GUTTMANN and J. BERNARDINI, 1982, Acta Metall. **30**, 1309.
29. GIBBS, G.B., and J.E. HARRIS, 1969, In: Interfaces ed. R.C. Gifkins (Butterworths, London) p. 53.
30. GIBBS, J.W., reprinted 1948, Collected Works, Vol. 1 (Yale University Press) p. 219.
31. GJOSTEIN, N.A., 1966, Proc. 13th Sagamore Army Materials Research Conference, Raquette Lake, NY.
32. GRABKE, H.J., W. PAULITSCHKE, G. TAUBER and H. VIEFHAUS, 1977, Surf. Sic. **63**, 377.
33. GRUZIN, P.L., and V.V. MURAL., 1964, Fiz. Metal. Metalloved. **17** (3) 62.
34. GUGGENHEIM, E.A., 1950, Thermodynamics, 2nd Ed. (North-Holland, Amsterdam), p. 35.
35. GUTTMANN, M., 1975, Surf. Sci. **53**, 213.
36. GUTTMANN, M., 1976, Met. Sci. **10**, 337.
37. GUTTMANN, M., 1980, Phil. Trans. Roy. Soc. **A295**, 169.
38. GUTTMANN, M., and D. MCLEAN, 1979, Proc. ASM Materials Science Seminar Interfacial Segregation, eds. W.C. Johnson and J.M. Blakely (ASM, Metals Park, OH) p. 261.
39. HANSEN, M., 1958, Constitution of Binary Alloys, also Suppl. 1, Elliott, R.P., 1965, and Suppl. 2, Shunk, F.A., 1969 (McGraw–Hill, New York).
40. HARRIES, D.R., and A.D. MARWICK, 1980, Phil. Trans. Roy. Soc. **A295**, 197.
41. HASEGAWA, M., N. NAKAJIMA, M. KUSUNOKI and K. SUZUKI, 1975, Trans. Japan. Inst. Met. **16**, 641.
42. HASHIMOTO, M., Y. ISHIDA, R. YAMAMOTO, M. DOYAMA and T. FUJIWARA, 1982, Scripta Metall. **16**, 267.
43. HAYES, P. and P. GRIEVESON, 1975, Met. Sci. **9**, 332.
44. HERRING, C., 1950, J. Appl. Phys. **21**, 437.
45. HERRING, C., 1951, in: Physics of Powder Metallurgy, ed. W.E. Kingston (McGraw-Hill, New York).
46. HERRING, C., 1953, Structure and Properties of Solid Surfaces (Univ. of Chicago Press) p. 5.
47. HIRTH, J.P. and J.R. RICE, 1980, Metallurg. Trans. **11A**, 1501.
48. HONDROS, E.D., 1965, Proc. Roy. Soc. **A286**, 479
49. HONDROS, E.D., 1967, Met. Sci. **1**, 36.
50. HONDROS, E.D., 1969, In Interfaces, ed. R.C. Gifkins (Butterworths, London) p. 77.
51. HONDROS, E.D., 1970, Structure Energy Measurements, in: Physicochemical Measurements in Metals Research, Techniques in Metals Research Vol IV, ed. R.A. Rapp (Wiley, New York) Part 2, p293.
52. HONDROS, E.D., 1976, in: Grain Boundary Structure and Properties, eds. G.A. Chadwick and D.A. Smith (Academic, London) p. 265.
53. HONDROS, E.D., 1978, Precipitation Processes in Solids, Proc. TMS–AIME Meeting 1976, Eds. K.C. Russel and H.I. Aaronson (Metallurg. Soc. of AIME, N.Y. New York) p. 1.
54. HONDROS, E.D., 1980a, Scripta Metall. **14**, 345.
55. HONDROS, E.D., 1980b, Phil. Trans. Roy. Soc. **A295**, 9.
56. HONDROS, E.D., and P.J. HENDERSON, 1982, Metallurg. Trans., to be published.

57. HONDROS, E.D., and D. MCLEAN, 1968, Surface Phenomena of Metals, Monograph (Society of Chemical Industry, London) No. 28, p. 39.
58. HONDROS, E.D., and D. MCLEAN, 1974, Phil. Mag. 29, 771.
59. HONDROS, E.D., and D. MCLEAN, 1976, in: Grain Boundary Structure and Properties, eds. G.A. Chadwick and D.A. Smith (Academic, London) p. 353.
60. HONDROS, E.D., M.P. SEAH and C. LEA, 1976, Met. Mater. (Jan) p. 26.
61. HONDROS, E.D., and M.P. SEAH, 1977a, Metallurg. Trans. A8, 1363.
62. HONDROS, E.D., and M.P. SEAH, 1977b, Int. Met. Rev. 22, 262.
63. HONDROS, E.D., and L.E.H. STUART, 1968, Phil. Mag. 17, 711.
64. HULTGREN, R., P.A. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER and K.K. KELLY, 1973, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (ASM, Metals Park, OH).
65. INMAN, M.C., and H.R. TIPLER, 1963, Met. Rev. 8, 105.
66. JOHNSON, W.C., N.G. CHARKA, R. KU, J.L. BOMBACK and P.P. WYNBLATT, 1978, J. Vac. Sci. Technol. 15, 467.
67. JOKL, M.L., V. VITEK and C.J. MCMAHON, 1980, ACTA METALL. 28, 1479.
68. JONES, R.H., S.M. BRUEMMER, M.T. THOMAS and D.R. BAER, 1981, Metallurg. Trans. 12A, 1621.
69. KALDERON, D., 1972, Proc. Inst. Mech. Eng. 186, 341.
70. KANEKO, H., T. NISHIZAWA, K. TAMAKI and A. TANIFUJI, 1965, J. Japan. Inst. Met. 29, 166.
71. KARLSSON, L., H-O. ANDREN and H. NORDEN, 1982, Scripta Metall. 16, 297.
72. KITTEL, C., 1956, Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York).
73. KOZAKEVITCH, P., and G. URBAIN, 1961, Mém. Sco. Rev. Métallurg. 6, 401.
74. KRAAI, D.A., and S. FLOREEN, 1964, Trans. AIME 230, 833.
75. KUMAR, A., and B.L. EYRE, 1980, Proc. Roy. Soc. A370, 431.
76. KUPPER, J., H. ERHART and H.J. GRABKE, 1981, Corros. Sci. 21, 227.
77. LARTIGUE, S., 1982, Doctoral Thesis, University Paris-Sud.
78. LATANISION, R.M., and H. OPPERHAUSER, 1974, Metallurg. Trans. 5, 483.
79. LEA, C., 1979, Met. Sci. 13, 301.
80. LEA, C., and E.D. HONDROS, 1982, Proc. Roy Soc. A377, 477.
81. LEA, C., and M.P. SEAH, 1977, Phil. Mag. 35, 213.
82. LEA, C., M.P. SEAH and E.D. HONDROS, 1980, Mater. Sci. Eng. 42, 233.
83. LIFSHITZ, I.M., and V.V. SLOYOZOV, 1961, Phys. Chem. Solids 19, 35.
84. LOW, J.R., 1968, Trans. AIME 242, 14.
85. MCLEAN, D., 1957, Grain Boundaries in Metals (Oxford Univ. Press).
86. MCLEAN, D., 1981, Metals Forum 4, 45.
87. MCMAHON, C.J., 1968, Temper-Embrittlement in Steel, Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Publ. 407, 127.
88. MCMAHON, C.J., A.K. CIANELLI and H.C. FENG, 1977, Metallurg. Trans. 8A, 1055.
89. MCMAHON, C.J., and V. VITEK, 1979, Acta Metall., 27, 507.
90. MARWICK, A.D., 1981, Nucl. Instr. and Meth. 182/183, 827.
91. MILLER, D., 1979, doctor of philosophy thesis, Univ. of Strathclyde.
92. MILLER, M.K., and G.D.W. SMITH, 1977, Met. Sci. 11, 249.
93. MILLS, B., M. MCLEAN and E.D. HONDROS, 1973, Phil. Mag. 27, 361.
94. NABARRO, F.R.N., 1948, Report of Conference on Strength of Solids, (Phys. Soc., Longon) p. 75.
95. NANNI, P., C.T.H. STODDART and E.D. HONDROS, 1976, J. Mater. Chem. 1, 297.
96. NICHOLAS, M.G., and C.F. OLD, 1979, J. Mater. Sci. 14, 1.
97. NICOLET, M.A., 1978, Thin Solid Films 52, 415.
98. OVERBURY, S.H., P.A. BERTRAND and G.A. SOMORJAI, 1975, Chem. Rev. 75, 547.
99. PETCH, N.J., 1956, Phil. Mag. 1, 331.
100. PICHARD, C., M. GUTTMANN, J. RIEU and C. GOUX, 1975, J. Physique 36, C4-151.
101. POWERS, A.E., 1956, Trans. ASM 48, 149.
102. RELLICK, J.R., and C.J. MCMAHON, 1974, Metallurg. Trans. 5, 2439.
103. ROBERTS-AUSTEN, W.C., 1888, Phil. Trans. Roy. Soc. A179, 339.
104. ROWLANDS, G. and D.P. WOODRUFF, 1979, Phil. Mag. 40, 459.
105. ROY, A., U. ERB and H. GLEITER, 1982, Acta Metall. 30, 1847.
106. SCHULZ, B.J., and C.J. MCMAHON, 1972, Temper Embrittlement of Alloy steels, Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Publ. 499, 104.
107. SEAH, M.P., 1975, Surf. Sci. 53, 168.
108. SEAH, M.P., 1976, Proc. Roy. Soc. A349, 535.
109. SEAH, M.P., 1977, Acta Metall. 25, 345.
110. SEAH, M.P., 1979, J. Catal. 57, 450.
111. SEAH, M.P., 1980a, J. Phys. F10 1043.
112. SEAH, M.P., 1980b, Acta Metall. 28, 955.
113. SEAH, M.P., 1980c, Phil. Trans. Roy. Soc. A295, 265.
114. SEAH, M.P., 1981, Mater. Sci. Club. Bull. 64, 2.
115. SEAH, M.P., 1983, in: Practical Surface Analysis by Auger and Photo-Electron Spectroscopy, eds. D. Briggs and M.P. Seah (Wiley–Heyden, London) ch. 7.
116. SEAH, M.P., and E.D. HONDROS, 1973, Proc. Roy. Soc. A335, 191.
117. SEAH, M.P., and E.D. HONDROS, 1982, Proc. NATO Advanced Research Institute, Atomistics of Fracture May 1981, San Bastiano, Corsica, ed. R.M. Latanision (Plenum, New York) to be published.
118. SEAH, M.P., and C. LEA, 1975, Phil. Mag. 31, 627.
119. SEAH, M.P., P.J. SPENCER and E.D. HONDROS, 1979, Met. Sci. 13, 307.
120. SHINODA, T. and T. Nakamura, 1981, Acta Metall. 29, 1631 and 1637.
121. SKELTON, R.P., 1975, Met. Sci. 9, 192.
122. SMIALOWSKI, I.M., 1962, Hydrogen in Steel (Pergamon, New York).
123. SMITH, C.S., 1948, Trans. AIME 175, 15.
124. SMITHELLS, C.J., 1976, Metals Reference Book, 5th Ed. (Butterworths, London).
125. SURESH, S., G.F. ZAMISKI and R.O. RITCHIE, 1981, Metallurg. Trans. 12A, 1435
126. SUTTON, A.P., and V. VITEK, 1982, Acta Metall. 30, 2011.
127. SUZUKI, S., K. ABIKO and H. KITAMURA, 1981, Scripta Metall. 15, 1139.
128. TAUBER, G., and H.J. GRABKE, 1978, Ber. Bunsen Gesell. Phys. Chem. 82, 298.
129. THOMAS, G.B., and T.B. GIBBONS, 1980, Superalloys 1980, Proc. Seven Springs Conference, eds. G.K. Tien *et al.*, (ASM, Metals Park, OH) p. 99.
130. TIPLER, H.R., 1980, Phil. Trans. Roy. Soc. A295, 213
131. TIPLER, H.R., and D. MCLEAN, 1970, Met. Sci. 4, 103.
132. TSAI, N.H., G.M. POUND and F.F. ABRAHAM, 1977, J. Catal. 50, 200.
133. TYSON, W.R., 1975, Can. Met. Quart. 14, 307.
134. TYSON, W.R., 1978, Acta Metall. 26, 1471.
135. WAGNER, C., 1961, Z. Electrochem. 65, 581.
136. WALSH, J.M., and B.H. KEAR, 1975, Metallurg. Trans. 6A, 226.
137. WAUGH, A.R., 1978, J. Phys. E11, 49.
138. WESTBROOK, J.H., 1964, Met. Rev. 9, 415.
139. WHITE, C.L., J.R. KEISER and D.N. BRASKI, 1981, Metallurg. Trans. 12A, 1485.
140. WHITTLE, D.P., AND J. STRINGER, 1980, Phil. Trans. Roy. Soc. A295, 309.
141. WILLIAMS, F.L., and D. NASON, 1974, Surf. Sci. 45, 377.
142. WILLIAMS, T.M., A.M. STONEHAM and D.R. HARRIES, 1976, Met. Sci. 10, 14.
143. WYNBLATT, P., and R.C. KU, 1979, Proc. ASM Materials Science Seminar Interfacial Segregation, eds. W.C. Johnson and J.M. Blakely (ASM, Metals Park, OH) p. 115.
144. YU, J., and C.J. MCMAHON, 1980, Metallurg. Trans. 11A, 277.

К гл. 6

1. ANDERSEN, O.K., 1973, Solid State Commun. 13, 133.
2. ANDERSEN, O.K., 1975, Phys. Rev. B12, 3060.
3. ANDERSEN, O.K., 1980, §5.3 of A.R. MACKINTOSH and O.K. ANDERSEN, in: Electrons at the Fermi Surface, ed. M. Springford (Cambridge Univ. Press).
4. ANDERSEN, O.K. and O. JEPSEN, 1977, Physica B 91, 317.
5. ASANO, S., and J. YAMASHITA, 1973, Prog. Theor. Phys. 49, 373.
6. ASHCROFT, N.W., 1966, Phys. Lett. 23, 48.
7. ASHCROFT, N.W., and D.C. LANGRETH, 1967, Phys. Rev. 155, 682.
8. BACHELET, G.B., D.R. HAMANN and M. SCHLUTER, 1982, Phys. Rev. B26, 4199.
9. BIEBER, A., and F. GAUTIER, 1981, Solid State Commun. 38, 1219.
10. BIEBER, A., F. DUCASTELLE, F. GAUTIER, G. TREGLIA and P. TURCHI, 1983, Solid State Commun. 45, 585.
11. BLOCH, A.N., and G.C. SCHATTEMAN, 1981, in: Structure and Bonding in Crystals, vol. I, eds. O'Keeffe and Navrotsky (Academic, New York).
12. BRANDOW, B.H., 1977, Adv. Phys. 26, 651.
13. BURDETT, J.K., 1983, J. Solid State Chem., to be published.
14. BURDETT, J.K., G.D. PRICE and S.L. PRICE, 1981, Phys. Rev. B24, 2903.
15. CALLAWAY, J., 1964, Energy Band Theory (Academic, London).
16. CHELIKOWSKY, J.R., 1981, Phys. Rev. Lett. 47, 387.
17. COOKE, J.F., J.W. LYNN and H.L. DAVIS, 1980, Phys. Rev. B21, 4118.
18. COULSON, C.A., L.R. REDEI and D. STOCKER, 1962, Proc. Roy. Soc. A270, 357.

19. CYROT, M., 1970, Phys. Rev. Lett. 25, 871.
20. CYROT, M., and F. CYROT-LACKMANN, 1976, J. Phys. F6, 2257.
21. DE FONTAINE, 1979, Solid State Physics, vol. 34 (Academic, New York).
22. DUCASTELLE, F., 1970, J. Physique 31 1055.
23. DUCASTELLE, F., and F. GAUTIER, 1976, J. Phys. F6, 2039.
24. DUTHIE, J.C., and D.G. PETTIFOR, 1977, Phys. Rev. Lett. 38, 564.
25. FAULKNER, J.S., 1982, Prog. Mater. Sci. 27, 1.
26. FEDDERS, P.A., and P.C. MARTIN, 1966, Phys. Rev. 143, 245.
27. FINNIS, M.W., 1974, J. Phys. F4, 1645.
28. FINNIS, M.W., K. KEAR and D.G. PETTIFOR, 1983, Phys. Rev. Lett., to be submitted.
29. FRIEDEL, J., 1952, Phil. Mag. 43, 153.
30. FRIEDEL, J., 1964, TMS AIME 230, 616.
31. FRIEDEL, J., 1969, in: The Physics of Metals, ed. J.M. Zinan (Cambridge Univ. Press, New York) p. 494.
32. FRIEDEL, J., and C.M. SAYERS, 1977, J. Physique 38, 697.
33. GELATT, C.D., H. EHRENREICH and R.E. WATSON, 1977, Phys. Rev. B15, 1613.
34. GELATT, C.D., H. EHRENREICH and J.A. WEISS, 1978, Phys. Rev. B17, 1940.
35. GELATT, C.D., A.R. WILLIAMS and V.L. MORUZZI, 1981, in: The Physics of Transition Metals (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 55, Bristol) p. 392.
36. GIRIFALCO, L.A., 1976, Acta Metall. 24, 759.
37. GLÖTZEL, D., 1978, J. Phys. F8, L163.
38. GRADMANN, U., and H. ISBERT, 1980, J. Magn. Magn. Mater. 15–18, 1109.
39. GUNNARSON, O., and B.I. LUNDQUIST, 1976, Phys. Rev. B13, 4274.
40. GYORFFY, B.L., and G.M. STOCKS, 1983, Phys. Rev. Lett. 50, 374.
41. HAFNER, J., 1974, Phys. Rev. B10, 4151.
42. HAFNER, J., 1976, J. Phys. F6, 1243.
43. HAFNER, J., 1977, Phys. Rev. B15, 617.
44. HARRIS, J., and R.O. JONES, 1978, J. Chem. Phys. 68, 3316.
45. HARRISON, W.A., 1959, Phys. Rev. 116, 555.
46. HARRISON, W.A., 1960, Phys. Rev. 118, 1190.
47. HARRISON, W.A., 1966, Pseudopotentials in the Theory of Metals (Benjamin, New York).
48. HARRISON, W.A., 1980, Electronic Structure and the Properties of Solids (Freeman, San Francisco).
49. HASEGAWA, H., 1980, J. Phys. Soc. Japan 49, 963.
50. HASEGAWA, H., and D.G. PETTIFOR, 1983, Phys. Rev. Lett. 50, 130.
51. HAYES, T.M., H. BROOKS and A.R. BIENENSTOCK, 1968, Phys. Rev. 175, 699.
52. HEINE, V., 1967, Phys. Rev. 153, 673.
53. HEINE, V., and I. ABERENKOV, 1964, Phil. Mag. 9, 451.
54. HEINE, V., and D. WEAIRE, 1970, Solid State Physics, vol. 24, (Academic, New York).
55. HERMAN, F., and S. SKILLMAN, 1963, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall, New Jersey).
56. HERRING, C., 1940, Phys. Rev. 57, 1169.
57. HODGES, L., H. EHRENREICH and N.D. LANG, 1966, Phys. Rev. 152, 505.
58. HOHENBERG, P., and W. KOHN, 1964, Phys. Rev. 136, B864.
59. HUBBARD, J., 1967, Proc. Phys. Soc. 92, 921.
60. HUBBARD, J., 1981, Phys. Rev. B23, 5974.
61. INGLESFIELD, J.E., 1969, J. Phys. C2, 1285.
62. JACOBS, R.L., 1968, J. Phys. C1, 492.
63. JACUCCI, G., and R. TAYLOR, 1981, J. Phys. F11, 787.
64. JAN, J-P., and H.L. SKRIVER, 1981, J. Phys. F11, 805.
65. JANAK, J.F., and A.R. Williams, 1976, Phys. Rev. B14, 4199.
66. JENA, P., 1981, Treatise mater. Sci. Tech. 21, 351.
67. JEPSEN, O., O.K. ANDERSEN and A.R. MACKINTOSH, 1975, Phys. Rev. B12, 3084.
68. JOHANNES, R.L., R. HAYDOCK and V. HEINE, 1976, Phys. Rev. Lett. 36, 372.
69. JONES, H., 1973, Proc. Phys. Soc. (London) 49, 250.
70. KAUFMAN, L., and H. NESOR, 1973, in: Titanium Science and Technology, vol. 2, eds. R.I. Jaffe and H. Burte (Plenum, New York) p. 773.
71. KITTEL, C., 1971, Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York).
72. KOHN, W., and N. ROSTOKER, 1954, Phys. Rev. 94, 1111.
73. KOHN, W., and L.J. SHARN, 1965, Phys. Rev. 140, A1133.
74. KOLLAR, J., and G. SHOLT, 1974, J. Phys. Chem. Solids 35, 1121.
75. KORRINGA, J., 1946, Physica 13, 392.
76. KÜBLER, J., 1981, Phys. Lett. 81A, 81.

77. LEUNG, C.H., M.J. STOTT and W.H. YOUNG, 1976, J. Phys. F6, 1039.
78. LIBERMAN, D.A., 1971, Phys. Rev. B3, 2081.
79. LOMER, W.M., 1962, Proc. Phys. Soc. A80, 489.
80. MACHLIN, E.S., and B. LOH, 1980, Phys. Rev. Lett. 45, 1642.
81. MADSEN, J., O.K. ANDERSEN, U.K. POULSEN and O. JEPSEN, 1976, in: Magnetism and Magnetic Materials 1975, (Philadelphia, eds. J.J. Becker and G.H. Lander (AIP Conf. Proc. 29, New York) p. 327.
82. MANNINEN, M., J.K. NØRSKOV and C. UMRIGAR, 1982, J. Phys. F12, L1.
83. MATTHEISS, L.F., 1972, Phys. Rev. B5, 290.
84. MCMAHAN, A.K., and R.C. ALBERS, 1982, Phys. Rev. Lett. 49, 1198.
85. MCMAHAN, A.K., and J.A. MORIARTY, 1983, Phys. Rev., submitted.
86. MIEDEMA, A.R., P.F. DE CHATEL and F.R. DE BOER, 1980, Physica B 100, 1.
87. MORIARTY, J.A., 1982, Phys. Rev. B26, 1754.
88. MORIARTY, J.A., and A.K. MCMAHAN, 1982, Phys. Rev. Lett. 48, 809.
89. MORIYA, T., 1965, Prog. Theor. Phys. 33, 157.
90. MORUZZI, V.L., J.F. JANAK and A.R. WILLIAMS, 1978, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon, New York).
91. MOTT, N.F., 1949, Proc. Phys. Soc. A62, 416.
92. MOTT, N.F., and H. JONES, 1936, Properties of Metals and Alloys (Dover, New York) ch. 7.
93. MUELLER, F.M., 1967, Phys. Rev. 153, 659.
94. NIEMINEN, R.M., and C.H. HODGES, 1976, J. Phys. F6, 573.
95. NØRSKOV, J.K., 1982, Phys. Rev. B26, 2875.
96. NØRSKOV, J.K., and N.D. LANG, 1980, Phys. Rev. B21, 2131.
97. NØRSKOV, J.K., F. BESENBACHER, J. BOTTIGER, B.B. NIELSEN and A.A. PISAREV, 1982, Phys. Rev. Lett. 49, 1420.
98. PAPON, A.M., J.P. SIMON, P. GUYOT and M.C. DESJONQUERES, 1979, Phil. Mag. 39, 301.
99. PAULING, L., 1960, The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, New York).
100. PENN, D.R., 1966, Phys. Rev. 142, 350.
101. PETTIFOR, D.G., 1970a, Phys. Rev. B2, 3031.
102. PETTIFOR, D.G., 1970b, J. Phys. C3, 367.
103. PETTIFOR, D.G., 1972a, J. Phys. C5, 97.
104. PETTIFOR, D.G., 1972b, in: Metallurgical Chemistry, ed. O. Kubashewski (Her Majesty's Stationery Office, London) p. 191.
105. PETTIFOR, D.G., 1976, Commun. Phys. 1, 141.
106. PETTIFOR, D.G., 1977, J. Phys. F7, 613.
107. PETTIFOR, D.G., 1978a, J. Chem. Phys. 69, 2930.
108. PETTIFOR, D.G., 1978b, J. Phys. F8, 219.
109. PETTIFOR, D.G., 1979, Phys. Rev. Lett. 42, 846.
110. PETTIFOR, D.G., 1980, J. Magn. Magn. Mater. 15–18, 847.
111. PETTIFOR, D.G., 1982, Phys. Scripta, T1, 26.
112. PETTIFOR, D.G., 1983, Phys. Lett., to be submitted.
113. PETTIFOR, D.G., and C.D. GELATT, 1982, fig. 8 of Cohesion and Decohesion in the Metallic Bond, in: Atomistics of Fracture, Proc. Nato Adv. Res. Inst., Corsica, 1981, ed. R. Latanision (Plenum, New York).
114. PHILLIPS, J.C., 1970, Rev. Mod. Phys. 42, 317.
115. PUSKA, M.J., R.M. NIEMINEN and M. MANNINEN, 1981, Phys. Rev. B24, 3037.
116. RATH, J., and J. CALLAWAY 1973, Phys. Rev. B8, 5398.
117. RUEDENBERG, K., 1962, Rev. Mod. Phys. 34, 326.
118. ST. JOHN, J., and A.N. BLOCH, 1974, Phys. Rev. Lett. 33, 1095.
119. SATO, H., and R.S. TOTH, 1961, Phys. rev. 124, 1833.
120. SCHIFF, L.I., 1968, Quantum Mechanics, 3rd Ed., (McGraw-Hill, New York).
121. SHIGA, M., and Y, NAKAMURA, 1969, J. Phys. Soc. Japan. 26, 24.
122. SKRIVER, H.L., 1981a, J. Phys. F11, 97.
123. SKRIVER, H.L., 1981b, in: Physics of Solids under High Pressure, eds. J.S. Schilling and R.N. Shelton (North-Holland, Amsterdam) p. 279.
124. SKRIVER, H.L., 1982, Phys. Rev. Lett. 49, 1768.
125. SKRIVER, H.L., O.K. ANDERSEN and B. JOHANNSSON, 1978, Phys. Rev. Lett. 41, 42.
126. SLATER, J.C., 1951a, Phys. Rev. 82, 538.
127. SLATER, J.C., 1951b, Phys. Rev. 81, 385.
128. SLATER, J.C., 1963. Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. I (McGraw-Hill, Maidenhead).
129. SLATER, J.C., and G.F. KOSTER, 1954, Phys. Rev. 94, 1498.

130. STEINEMANN, S.G., and E.S. FISHER, 1981, Treatise Mater Sci Tech. **21**, 223.
131. STONER, E.C., 1939, Proc. Roy. Soc. **A169**, 339.
132. STOTT, M.J., AND E. ZAREMBA, 1980, Phys. Rev. **B22**, 1564.
133. STROUD, D., and N.W. ASHCROFT, 1971, J. Phys. **F1**, 113.
134. TAKEMURA, K., S. MINOMURA and O. SHIMOMURA, 1982, Phys. Rev. Lett. **49**, 1772.
135. TAYLOR, R., and A.H. MACDONALD, 1980, J. Phys. **F10**, 2387.
136. TINKHAM, M., 1964, Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York).
137. VARMA, C.M., and W. WEBER, 1979, Phys. Rev. **B19**, 6142.
138. VILLARS, P., K. GIRGIS, and F. HULLIGER, 1982, J. Solid State Chem. **42**, 89.
139. WARD, M.A., and D.G. PETTIFOR, Phys. Rev. Lett., to be submitted.
140. WATSON, R.E., and L.H. BENNETT, 1978, J. Phys. Chem. Solids **39**, 1235; Phys. Rev. **B18**, 6439.
141. WATSON, R.E., and L.H. BENNETT, 1981, Calphad **5**, 25.
142. WATSON, R.E., H. EHRENREICH and L. HODGES, 1970, Phys. Rev. Lett. **24**, 829.
143. WIGNER, E.P., and F. SEITZ, 1933, Phys. Rev. **43**, 804.
144. WILLIAMS, A.R., and U. VON BARTH, 1983, in: Theory of the inhomogeneous electron gas, eds. S. Lundquist and N.H. March (Plenum, New York).
145. WILLIAMS, A.R., C.D. GELATT and V.L. MONIZZI, 1980a, in: Proc. Metallurg. Soc. AIME, New Orleans 1979, ed. L.H. Bennett (Met. Soc. AIME Warrendale, PA).
146. WILLIAMS, A.R., C.D. GELATT and V.L. MORUZZI, 1980b, Phys. Rev. Lett. **44**, 429.
147. WILLIAMS, A.R., C.D. GELATT and V.L. MORUZZI, 1982, Phys. Rev. **B25**, 6509.
148. WINDSOR, C.G., 1972, J. Phys. **F2**, 742.
149. WOHLFARTH, E.P., 1980, in: Ferromagnetic Materials, vol. 1, ed. E.P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam) ch. 1.
150. WOOD, J.H., 1962, Phys. Rev. **126**, 517.
151. YIN, M.T., 1982, Ph.D. thesis, Univ. of California, Berkeley, figs. 5 and 6.
152. YIN, M.T., and M.L. COHEN, 1980, Phys. Rev. Lett, **45**, 1004.
153. YIN, M.T., and M.L. COHEN, 1981, Solid State Commun. **38**, 625.
154. ZUNGER, A., 1980, Phys. Rev. **B22**, 5839.

К гл. 7

1. HUME-ROTHERY, W., and B.R. COLES, 1954, Advances in Physics, **3**, 149.
2. KIESSLING, R., 1957 Met. Rev., **2**, 77.
3. KING, H.W., 1966, J. Mater. Sci. **1**, 79.
4. KING, H.W., 1971, J. Mater. Sci. **6**, 1157.
5. KING, H.W., 1981, Bull. Alloy Phase Diagrams, **2**, 401.
6. KING, H.W., 1982, Bull. Alloy Phase Diagrams, **2**, 527.
7. KING, H.W., 1983, Bull. Alloy Phase Diagrams, To be published.
8. MASSALSKI, T.B., and H.W. KING, 1961, Prog. Mat. Sci., **10**, 1.
9. MOTT, N.F., 1962, Reports on Progress in Physics, **25**, 218.
10. PAULING, L., 1956, Theory of Alloy Phases (Am. Soc. Met., Cleveland, OH).
11. PEARSON, W.B., 1958 (vol.), 1965 (vol. 2), Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (Pergamon Press, New York).
12. SEITZ, F., 1940, Modern Theory of Solids (McGraw-Hill, New York).
13. TAYLOR, A., 1961, X-ray Metallography (Wiley, New York).
14. ZENER, C., 1947, Phys. Rev., **71**, 846.

К гл. 8

1. AERTS, E., P. DELAVIGNETTE, R. SIEMS and S. AMELINCKX, 1962a, Electron Microscopy (Academic, New York).
2. AERTS, E., P. DELAVIGNETTE, R. SIEMS and S. AMELINCKX, 1962b, J. Appl. Phys. **33**, 3078.
3. ARGENT, B.B., and D.W. WAKEMAN, 1956–7, J. Inst. Metals **85**, 413.
4. AVERBACH, B.L., 1956, in: Theory of Alloy Phases (ASM, Metals Park, OH).
5. AXON, H.J., and W. HUME-ROTHERY, 1948, Proc. Roy. Soc. **A193**, 1.
6. BARRETT, C.S., 1950, Trans. AIME **188**, 123.
7. BARRETT, C.S., and T.B. MASSALSKI, 1966, Structure of Metals, 3rd Ed. (McGraw–Hill, New York).
8. BENNETT, L.H., ed., 1980, Proc. Conf. on Theory of Alloy Phase Formation (AIME, Warrendale, PA).
9. BETHE, H.A., 1935, Proc. Roy. Soc. (London), **A150**, 552.
10. BLANDIN, A., 1965, in: Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions, ed. T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York,).
11. BLANDIN, A., J. FRIEDEL and G. SAADA, 1966, J. Phys. Suppl. C3, **27**, 128.
12. BOLLING, G.F., and W.C. WINEGARD, 1958a, J. Inst. Metals **86**, 492.
13. BOLLING, G.F., and W.C. WINEGARD, 1958b, Acta Metall. **6**, 288.
14. BOLLING, G.F., T.B. MASSALSKI AND C.J. MCHARGUE, 1961, Phil. Mag. **6**, 491.
15. BORIE, B.S., 1957, Acta Cryst. **10**, 89.
16. BORIE, B.S., 1959, Acta Cryst. **12**, 280.
17. BRADLEY, A.J., and A. TAYLOR, 1937, Proc. Roy. Soc. (London) **A159**, 56.
18. BRAGG, W.L., and E.J. WILLIAMS, 1934, Proc. Roy. Soc. (London) **A145**, 669.
19. BROOKS, H., 1955, in: Impurities and Imperfections, ASM Seminar (ASM, Metals Park, OH).
20. CAHN, R.W., 1979, Nature **279**, 579.
21. CHRISTIAN, J.W., and P.R. SWANN, 1965, Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions, ed. T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York) p. 105.
22. COCKAYNE, B., and G.V. RAYNOR, 1961, Proc. Roy. Soc. **A261**, 175.
23. COHEN, M.H., 1965, in: Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions, ed. T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York).
24. COLES, B.R., 1956, J. Inst. Metals **84**, 346.
25. COWLEY, J., 1950, Phys. Rev. **77**, 669.
26. DARKEN, L.S., and R.W. GURRY, 1953, Physical Chemistry of metals (McGraw-Hill, New York).
27. DEXTER, D.L., 1952, Phys. Rev. **87**, 768.
28. DUWEZ, P., 1965, in: Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions, ed. T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York).
29. DUWEZ, P., 1967, Trans. ASM **60**, 607.
30. DUWEZ, P., ed., 1978, Metallic Glasses, ASM seminar (ASM, Metals Park, OH).
31. EDWARDS, O.S., and H. LIPSON, 1942, Proc. Roy. Soc. **A180**, 208.
32. EKMANN, W., 1931, Phys. Chem. **B12**, 57.
33. ELLNER, M., 1978, J. Less-Common Met. **60**, 15.
34. ELLNER, M., 1980, J. Less-Common Met. **75**, 5.
35. ELLWOOD, E.C., 1948, Nature **163**, 772.
36. ELLWOOD, E.C., 1951–2, J. Inst. Metals **80**, 217.
37. EPPERSON, J.E., 1978, Phil. Mag. **A38**, 529.
38. ESHELBY, J.D., 1956, Solid State Phys. **3**, 79.
39. FAULKNER, J.S., 1982, Prog. Mater. Sci. **27**, 1.
40. FRIEDEL, J., 1954a, Adv. Phys. **3**, 446.
41. FRIEDEL, J., 1954b, Les Electrons dans Mètaux, Solvay Conference.
42. FRIEDEL, J., 1955, Phil. Mag. **46**, 514.
43. FRIEDEL, J., 1964, Trans. AIME **230**, 616.
44. FULLMAN, R.L., 1951, J. Appl. Phys. **22**, 488.
45. FUMI, F., 1955, Phil. Mag. **45**, 1007.
46. GALLAGHER, P.C.J., 1970, Metallurg. Trans. **1**, 2450.
47. GLOSSOP, A.B., and D.W. PASHLEY, 1959, Proc. Roy. Soc. **A250**, 132.
48. GOLDSCHMIDT, H.J., 1948, J. Iron Steel Inst. **160**, 345.
49. GSCHNEIDNER, K.A., 1980, in: Theory of Alloy Phase Formation, ed. L.H. Bennett (AIME, Warrendale, PA).
50. GUTTMAN, L., 1956, Solid State Phys. **3**, 145.
51. HANSEN, M., and K. ANDERKO, 1958, Constitution of Binary Alloys (McGraw–Hill, New York).
52. HARRISON, W.A., 1959, Phys. Rev. **116**, 555; 1960, **118**, 1190.
53. HARRISON, W.A., and M.B. WEBB, eds., 1960, The Fermi Surface (Wiley, New York).
54. HEINE, V., 1967, in: Phase Stability in Metals and Alloys, eds. P.S. Rudman, J. Stringer and R.I. Jaffee (McGraw–Hill, New York).
55. HELLAWELL, A., and W. HUME-ROTHERY, 1954, Phil. Mag. **45**, 797.
56. HENDERSON, B., and G.V. RAYNOR, 1962, Proc. Roy. Soc. **A267**, 313.
57. HERBSTEIN, F.H., B.S. BORIE and B.L. AVERBACH, 1956, Acta Cryst. **9**, 466.
58. HILL, R.B., and H.J. AXON, 1954–5, J. Inst. Metals **83**, 354.
59. HILL, R.B., and H.J. AXON, 1956–7, J. Inst. Metals **85**, 102.
60. HOWIE, A., and P.R. SWANN, 1961, Phil. Mag. **6**, 1215.
61. HUANG, K., 1947, Proc. Roy. Soc. **A190**, 102.
62. HUME-ROTHERY, W., 1926, J. Inst. Metals **35**, 295.

63. HUME-ROTHERY, W., 1955, Atomic Theory for the Students of Metallurgy (The Institute of Metals, London); enlarged edition, 1960.
64. HUME-ROTHERY, W., 1961a, Elements of Structural Metallurgy (The Institute of Metals, London, Monograph and Report Series, no. 26).
65. HUME-ROTHERY, W., 1961b, J. Inst. Metals **9**, 42.
66. HUME-ROTHERY, W., 1964, The Metallurgist, p. 11.
67. HUME-ROTHERY, W., 1966, The Structure of Alloys of Iron (Pergamon Press, Oxford).
68. HUME-ROTHERY, W., 1967, in: Phase Stability in Metals and Alloys, eds. P.S. Rudman, J. Stringer and R.I. Jaffee (McGraw-Hill, New York).
69. HUME-ROTHERY, W., and B.R. COLES, 1954, Adv. Phys. **3**, 149.
70. HUME-ROTHERY, W., and G.V. RAYNOR, 1940, Proc. Roy. Soc. **A174**, 471.
71. HUME-ROTHERY, W., and D.J. ROAF, 1961, Phil. Mag. **6**, 55.
72. HUME-ROTHERY, W., J.O. BETTERTON and J. REYNOLDS, 1952, J. Inst. Metals **80**, 609.
73. HUME-ROTHERY, W., R.E. SMALLMAN and C.W. HAWORTH, 1969, The Structure of Metals and Alloys, 5th Ed. (The Institute of Metals, London) p. 349.
74. JOHANNSON, C.H., and J.O. LINDE, 1936, Ann. Phys. **25**, 1.
75. JOHNSON, C.A., 1963, Acta Cryst. **16**, 490.
76. JONES, H., 1934a, Proc. Roy. Soc. **A144**, 225.
77. JONES, H., 1934b, Proc. Roy. Soc. **A147**, 396.
78. JONES, H., 1937, Proc. Phys. Soc. **A49**, 250.
79. JONES, H., 1952, Phil. Mag. **43**, 105.
80. JONES, H., 1960, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals (North-Holland, Amsterdam).
81. JONES, H., 1962, J. Phys. Radium **23**, 637.
82. KING, H.W., 1966, J. Mater. Sci. **1**, 79.
83. KING, H.W., and T.B. MASSALSKI, 1961, Phil. Mag. **6**, 669.
84. KLEE, H., and H. WITTE, 1954, Z. Phys. Chem. **202**, 352.
85. KOIKE, S., M. HIRABAYASHI and To. SUZUKI, 1982, Phil. Mag. **45**, 261.
86. LAVES, F., and H. WITTE, 1935, Metallwirtschaft **14**, 645.
87. LAVES, F., and H. WITTE, 1936, Metallwirtschaft **15**, 840.
88. LAWSON, A.W., 1947, J. Chem. Phys. **15**, 831.
89. LEISER, K.H., and H. WITTE, 1954, Z. Phys. Chem. **202**, 321.
90. LIPSON, H., 1950, Prog. Metals Phys. **2**, 1.
91. LIPSON, H., and A. TAYLOR, 1939, Proc. Roy. Soc. (London) **A173**, 232.
92. MADER, S., H. WIDMER, F.M. D'HEURLE and A.S. NOWICK, 1963, Appl. Phys. Lett. **3**, 201.
93. MANN, E., and A. SEEGER, 1960, J. Phys. Chem. Solids **12**, 314.
94. MASSALSKI, T.B., 1956, in: The Theory of Alloy Phases (ASM, Metals Park, OH).
95. MASSALSKI, T.B., 1958, Met. Rev. **3**, 45.
96. MASSALSKI, T.B., and H.W. KING, 1961, Prog. Mater. Sci. **10**, 1.
97. MASSALSKI, T.B., and U. MIZUTANI, 1978, Prog. Mater. Sci. **22**, 151.
98. MASSALSKI, T.B., U. MIZUTANI and S. NOGUCHI, 1975, Proc. Roy. Soc. **A343**, 363.
99. MASUMOTO, T., and K. SUZUKI, eds., 1982, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Japan Inst. of Metals. Sendai).
100. MOTT, N.F., and H. JONES, 1936, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Oxford University Press).
101. MOTT, N.F., 1952, Prog. Met. Phys. **3**, 76.
102. MOTT, N.F., 1962, Rept. Prog. Phys. **25**, 218.
103. NEVITT, M., 1963, in: Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements, ed. P.A. Beck (Wiley, New York).
104. NIEMIEC, J., 1966, in: Fizykochemia Ciala Stalego, ed. B. Stalinski (Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warsaw).
105. NIX, F.C., and W. SCHOCKLEY, 1938, Rev. Mod. Phys. **10**, 1.
106. NOVER, R.G., and K. SCHUBERT, 1980, Z. Metallk. **71**, 329.
107. OGAWA, S., and D. WATANABE, 1954, Acta Cryst. **7**, 377.
108. OWEN, E.A., 1947, J. Inst. Metals, **73**, 471.
109. PATERSON, M.S., 1952, J. Appl. Phys. **23**, 805.
110. PEARSON, W.B., 1958 and 1967, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (Pergamon Press, London and New York) vol. 1, 1958; vol. 2, 1967.
111. PEARSON, W.B., 1967, in: Phase Stability in Metals and Alloys, eds. P.S. Rudman, J. Stringer and R.I. Jaffee (McGraw-Hill, New York).
112. PEARSON, W.B., 1982, Phil. Mag. **46**, 387.

113. RAYNOR, G.V., 1949a, Trans. Farad. Soc. **45**, 698.
114. RAYNOR, G.V., 1949b, Prog. Met. Phys. **1**, 1.
115. RAYNOR, G.V., 1956, The Theory of Alloy Phases, (ASM, Metals Park, OH) p. 321.
116. READ, W.T., Jr, 1953, Dislocations in Crystals (McGraw-Hill, New York).
117. ROBERTS, R.W., 1954, Acta Metall. **2**, 597.
118. ROBERTS, B.W., 1956, J. Metals **8**, 1407; Phys. Rev. **104**, 607.
119. RUDMAN, P.S., J. STRINGER and R.I. JAFFEE, eds., 1967, Phase Stability in Metals and Alloys (McGraw-Hill, New York).
120. SATO, H., and R.S. TOTH, 1961, Phys. Rev. **124**, 1833.
121. SATO, H., and R.S. TOTH, 1962, Phys. Rev. Lett. **8**, 239.
122. SATO, H., and R.S. TOTH, 1965, in: Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions, ed. T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York).
123. SCHUBERT, K., B. KIEFER, M. WILKENS and R. HAUFLER, 1955, Z. Metallk. **46**, 692.
124. SLICK, P.I., C.W. MASSENA and R.S. CRAIG, 1965, J. Chem. Phys. **43**, 2792.
125. STIRLING, P.H., and G.V. RAYNOR, 1956, J. Inst. Metals, **84**, 57.
126. STROUD, D., 1980, in: Proc. Conf. on Theory of Alloy Phase Formation, ed. L.H. Bennett (AIME, Warrendale, PA) p. 84.
127. SUTTON, A.L., and W. HUME-ROTHERY, 1955, Phil. Mag. **46**, 1295.
128. SUZUKI, To., M. HASEGAWA and M. HIRABAYASHI, 1976, **6**, 779.
129. TAYLOR, A., 1961, X-Ray Metallography (Wiley, New York).
130. TAYLOR, A., and N.J. DOYLE, 1972, J. Appl. Cryst. **5**, 201.
131. VEGARD, L., 1921, Z. Phys. **5**, 17.
132. VEGARD, L., 1928, Z. Cryst. **67**, 239.
133. WABER, J.T., K.A. GSCHNEIDNER, A.C. LARSON and M.Y. PRINCE, 1963, Trans. AIME **227**, 717.
134. WAGNER, C.N.J., 1957, Acta Metall. **5**, 427 and 477.
135. WARREN, B.E., B.L. AVERBACH and B.W. ROBERTS, 1951, J. Appl. Phys. **22**, 1943.
136. WARREN, B.E., and E.P. WAREKOIS, 1955, Acta metall. **3**, 473.
137. WARREN, B.E., 1959a, Acta Cryst. **12**, 837.
138. WARREN, B.E., 1959b, Prog. Met. Phys. **8**, 147.
139. WESTGREN, A., and G. PHRAGMEN, 1926, On the Chemistry of Metallic Compounds, Z. Metallk. **18**, 279.
140. WESTGREN, A., 1930, Z. Metallk. **22**, 368.
141. WILLIS, M., and H.P. ROOKSBY, 1954, Proc. Phys. Soc. **B67**, 290.
142. ZIMAN, J.M., 1961, Adv. Phys. **10**, 1.

К гл. 9

1. BARBARA, B., C. BÉCLE and E. SIAUD, 1971, J. Physique, Colloq. **32**, C1-1126.
2. BERGMANN, B.G., and D.P. SHOEMAKER, 1954, Acta Cryst. **7**, 857.
3. BESSELEIN, B., G. ISCHENKO, S. KLAUMUENZER, P. MÜLLER, H. NEUMUELLER, K. SCHMELZ and H. ADRIAN, 1975, Phys. Lett. **53A**, 49.
4. BLAUGHER, R.D., R.E. HEIN, J.E. COX and R.M. WATERSTRAT, 1969, J. Low Temp. Phys. **1**, 539.
5. BLOOM, D.S., and N.J. GRANT, 1952, Trans. AIME **197**, 88.
6. CAROLI, B., and A. BLANDIN, 1966, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1217.
7. CHEVREL, R., M. SERGENT and J. PRINGENT, 1971, J. Solid State Chem. **3**, 515.
8. DARKEN, L.S., and R.W. GURRY, 1953, Physical Chemistry of Metals (McGraw-Hill, New York) pp. 87 ff.
9. DE GENNES, P.-G., 1960, Phys. Rev. **118**, 141.
10. DEW-HUGHES, D., 1975, Cryogenics **8**, 435.
11. DWIGHT, A.E., 1961, Trans. ASM **53**, 479.
12. FISCHER, Ø., 1978, Appl. Phys. **16**, 1.
13. FLÜKIGER, R. and J.L. JORDA, 1977, Solid State Commun. **22**, 109.
14. FLÜKIGER, R., J.L. STAUDENMANN and P. FISCHER, 1976, J. Less-Common Met. **50**, 253.
15. FORRER, R., 1952, Ann. Phys. (France) **7**, 605.
16. FRANK, F.C., and J.S. KASPER, 1958, Acta Cryst. **11**, 184.
17. FRANK, F.C., and J.S. KASPER, 1959, Acta Cryst. **12**, 483.
18. GIRGIS, K., 1982, unpublished.
19. GIRGIS, K. and P. FISCHER, 1979, J. Physique Colloq. **40**, C5-159.
20. GIRGIS, K., W. ODONI and H.R. OTT, 1976, J. Less-Common Met. **46**, 175.
21. GOODENOUGH, J.B., 1963, Magnetism and Chemical Bond (Wiley, New York) p. 338.
22. GREENFIELD, P., and P.A. BECK, 1954, Trans. AIME **200**, 253.

23. Greenfield, P., and P.A. Beck, 1956, Trans. AIME **206**, 265.
24. Gubser, D.U., H.R. Ott, and K. Girgis, 1979, Phys. Rev. **B19**, 199.
25. Hägg, G., 1931, Z. Phys. Chem. **B12**, 33.
26. Hames, F.A., 1960, J. Appl. Phys. **31** suppl., 370 S.
27. Hein, R.A., 1973, Superconducting Intermetallic Compounds - The A15-Story, in: The Science and Technology of Superconductors, vol. 1, ed. W.B. Gregory (Plenum, New York, London) p. 333.
28. Henry, N.F.M., and K. Lonsdale, 1965, International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 1 (Kynoch Press, Birmingham).
29. Hume-Rothery, W., 1926, J. Inst. Metals **35**, 307.
30. Hume-Rothery, W., and G.V. Raynor, 1962, The Structure of Metals and Alloys (The Institute of Metals, London) p. 198, 230.
31. Kasper, J.S., 1956, Atomic and Magnetic Ordering in Transition Metal Structures, in: Theory of Alloy Phases (ASM, Cleveland, OH). 264.
32. Klee, H., and H. Witte, 1954, Z. Phys. Chem. **202**, 352.
33. Kuznetsova, S.M., and G.S. Zhandov, 1972, Sov. Phys. Crystallogr. **16**, 1077.
34. Laves, F., 1956, Crystal Structure and Atomic Size, in: Theory of Alloy Phases (ASM, Cleveland, OH) p. 124.
35. Laves, F., and H. Witte, 1936, Metallwirtschaft **15**, 840.
36. Lehmann, G., 1974, Krist. Tech. **9**, 587.
37. McMillen, W.L., 1968, Phys. Rev. **167**, 331.
38. Marezio, M., P.D. Dernier, J.P. Remeika, E. Corenzwit and B.T. Matthias, 1973, Mater. Res. Bull. **8**, 657.
39. Massalski, T.B., and V. Mitzutani, 1978, Progr. Mater. Sci. **22**, 151.
40. Matthias, B.T., 1953, Phys. Rev. **92**, 874.
41. Matthias, B.T., M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper and H. Barz, 1972, Science **175**, 1465.
42. Merz, A., 1976, Hartstoffe und Hartstoff-Verbundwerkstoffe, in: Intermetallische Phasen, eds. Autorenkollektiv (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig) p. 247.
43. Miedema, A.R., 1976, J. Less-Common Met. **49**, 463.
44. Mooser, E. and W.B. Pearson, 1959, Acta Cryst. **12**, 1015.
45. Parthé, E., 1973, Acta Cryst. **B29**, 2808.
46. Parthé, E., 1980, Valence and Tetrahedral Structure Compounds, in: Summer School on Inorganic Crystal Chemistry, Geneva, 1980, ed. E. Parthé (Parthé, Geneva) ch. §.
47. Pauling, L., 1960, The Nature of the Chemical Bond, 3d Ed. (Cornell Univ. Press, New York) p. 88.
48. Pearson, W.B., 1967, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, vol. 2 (Pergamon Press, Oxford).
49. Pettifor, D.G., 1970, J. Phys. **C3**, 367.
50. Pettifor, D.G., 1983, Electron theory of metals, this volume, ch. 3.
51. Phillips, J.C., 1970, Rev. Mod. Phys. **42**, 317.
52. Rajasekharan, T. and K. Girgis, 1982, Phys. Rev., in press.
53. Rassmann, G., and P. Müller, 1976, Supraleitende intermetallische Phasen, in: Intermetallische Phasen, eds. Autorenkollektiv (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig) p. 189.
54. Savitskii, E.M., 1976, Die Prognose anorganischer Verbindungen mit Hilfe von Elektronenrechnern, in: Intermetallische Phasen, eds. Autorenkollektiv (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig), p. 41.
55. Savitskii, E.M., and V.B. Gribulya, 1972, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1853.
56. Savitskii, E.M., and V.B. Gribulya, 1975a, Dokl. Akad. Nauk SSSR **220**, 1066.
57. Savitskii, E.M., and V.B. Gribulya, 1975b, Dokl. Akad. Nauk SSSR **223**, 1383.
58. Savitskii, E.M., V.V. Baron, Y.V. Efimov, M.I. Bychkova and L.F. Myzenkova, 1973, Superconducting Materials (Plenum, New York, London).
59. Savitskii, E.M., V.B. Gribulya and N.N. Kiselyova, 1980, J. Less-Common Met. **72**, 307.
60. Schulze, G.E.R., 1939, Z. Elektrochem. **45**, 849.
61. Shoemaker, C.B. and D.P. Shoemaker, 1969, Structural Properties of Some σ-Phase Related Phases, in: Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, ed. B.C. Giessen (Plenum, New York, London) p. 135.
62. Smith, T.F., 1972, J. Low Temp. Phys. **6**, 171.
63. Staudenmann, J.L., 1977, Solid State Commun. **23**, 121.
64. Staudenmann, J.L., 1978, Solid State Commun. **26**, 461.
65. Staudenmann, J.L., P. Coppens and J. Müller, 1975, Solid State Commun. **19**, 29.
66. Sweedler, A.R., S. Moehlecke, R.H. Tones, R. Wiswanathan and D.C. Johnston, 1977, Solid State Commun, **21**, 1007.
67. Testardi, L.R., 1971, Phys. Rev. **B3**, 95.
68. Testardi, L.R., J.E. Kunzler, H.J. Levinstein, J.P. Maita and J.H. Wernik, 1971, Phys. Rev. **B3**, 107.
69. Van Reuth, E.C., and R.M. Waterstrat, 1968, Acta Cryst. **B24**, 186.
70. Villars, P., and K. Girgis, 1981, Acta Cryst. **A37**, C-114.
71. Villars, P., and K. Girgis, 1982a, Z. Metallk. **73**, 455.
72. Villars, P. and K. Girgis, 1982b, unpublished.
73. Villars, P., K. Girgis and A. Niggli, 1980, Prediction of Expected Binary Compounds in a Certain Structure Type, in: Abstracts Sixth European Crystallographic Meeting, Barcelona, p. 85.
74. Villars, P., K. Girgis and F. Hulliger, 1982, J. Solid State Chem. **42**, 89.
75. Wang, F.E., and J.R. Holden, 1975, Solid State Commun. **17**, 225.
76. Westgren, A., and G. Phragmén, 1926, Arkiv Mat. Astron. Fysik **19B**, no. 12.
77. Witte, H., 1937, Metallwirtschaft **16**, 237.
78. Yvon, K., 1979, Bonding and Relationships Between Structure and Physical Properties in Chevrel-Phase Compounds, in: Current Topics in Materials Science, vol. 3, ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam) ch. 2.
79. Zunger, A., 1980, Phys. Rev. **B22**, 5839.
80. Zunger, A., 1980, Phys. Rev. Lett. **44**, 582.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК, РЕКОМЕНДУЕМЫЙ РЕДАКТОРАМИ РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

Буйнов Н. Н., Захарова Р. Р. Распад металлических твердых растворов. М.: Металлургиздат, 1964. 260 с.

Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. Силициды переходных металлов. С.: Металлургия, 1971. 383 с.

Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. М.: Металлургия, 1973. 496 с.

Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ металлов. М.: Металлургия, 1970. 368 с.

Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 287 с.

Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.

Жданов Г. С. Основы структурного анализа. М.: Гостехиздат, 1940. 446 с.

Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1970. 240 с.

Иверонова В. И., Канцельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 255 с.

Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 244 с.

Интерметаллические соединения/Под ред. *Корнилова И. И.* М.: Металлургия, 1970. 132 с.

Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: ГТТИ, 1952. 588 с.

Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.

Лахтин Ю. М., Монтьева В. П. Материаловедение. М.: Машиностроение. 1970. 494 с.

Панин В. Е., Дударев Е. Ф., Бушнев Л. С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. М.: Металлургия, 1971. 220 с.

Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.

Тонкая структура и свойства твердых растворов/Под ред. *Селисского Я. П.* М.: Металлургия, 1968. 129 с.

Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.

Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 320 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аберрация волновая 224
Адроны 449
Адсорбция 307
Активность поверхностная 310
Актиниды 455, 468, 483
Алнико сплавы 39
Анизотропия упругая 201
Антиферромагнетик 257, 442, 588
Апертура объектива ПЭМ 170
Атомы межузельные 21
Ашкрофтов радиус полого ядра 414
Баушингера эффект 17
Бейнит 29
Бертоллиды 43, 548
Бочвара правило 44
Брегга—Вульфа уравнение 43
Бреггов закон 244, 264
Бриллюэна зоны 393, 497, 513, 545
Бюргерса вектор 200
Вакансии 21, 29, 168, 533
— концентрационные 533
— термические 534
Валентность ионная 481
— по Полингу 481
Ван-дер-Ваальса силы 458
Вегарда закон 510, 527
Вегнера—Зейца равновесный радиус 412, 421
— — ячейки 563
Вектор обратной решетки 391
Взаимодействие электрон-атомное 499
— электрон- электронное 499
Включения 153
Волна плоская падающая 239
Волны блоховские 181, 190
— электромагнитные 172
Выделения 207
Гейслера сплавы 542
Гиббса правило фаз 18
— теория 311
— уравнение адсорбции 308
Гидриды металлов 563
Гинье приближение 288
— радиус 289
Гинье—Престона зоны 25, 291
Границы зерен антифазные 141
— — высокоугловые 112
— — — модели:
дислокационные и дисклинационные 112
островковая 119
полиэдров 121
решеток совпадающих узлов 119
— — гетерофазные 211, 220
— — гомофазные 211
— — малоугловые 126
— — межфазные 128
— — — модели:
направленных связей 132
совпадения 128

Франка—Ван-дер-Мерве 131
численные 132
— — миграция 159
Гриффитса трещины 2?
Дальтониды 43, 549
Дебая—Валлера фактор 247, 251, 267
Дебая температура 247
Дефекты замещения 534
— решетки 169
— — генерация 169
— точечные 123, 165, 202
— — скопления 202
— упаковки 536
— — тетраэдры 206
— — двойниковые 537
— — типа внедрения 537
— — — вычитания 202, 537
Джонса зона 518
Джонсона модель 495
Диаграммы фазовые 20
Диамагнетизм 586
Диаметр атомный 503
— — кажущийся 505
Дислокации 21, 31, 124, 194
— вектор Бюргерса 200
— движение 161
— испускание 168
— петли 202
Дифракция 180
— амплитуда кинематическая 242
— ошибка дифракционная 180
— рентгеновских лучей 20
— теория динамическая 181, 190
— — кинематическая 238
— электронов 92
Диффузия по границам зерен 357
Длина экстинкционная 181, 187
Домены антифазные 541
— рост 144
Заряд электрона 447
Зенера соотношение 106
Излучение, типы 68
— рентгеновское, формирование изображения 87
— фотонно-стимулированное 83
Каспера полиэдры 576
— фазы 575
Квазичастицы 499
Кварки 447
Кикучи-линии 179
Коагуляция пор 154
Коалесценция 145
— скорость по Освальду 147
Когезия зернограничная 348
— на поверхностях раздела 359
Контраст дифракционный 179, 191
— в наведенном токе 77
— из-з различия атомных номеров 74
— интерференционный в тонких пленках 59, 63
— магнитный 76
— потенциальный 76
— при каналировании электронов 75
— топографический 73
Концентрация валентных электронов 558, 563, 575
— электронная 492
Коррозия межкристаллитная под напряжением 365
Косселя рентгенограммы 76
Коттрелла атмосферы 32
Коэффициент линейного расширения 474
— обогащения поверхности 310, 325, 329, 336
Кристаллы ионные 456
Лавеса фазы 20, 436, 568
Лантаниды — см. элементы редкоземельные
Лапласа оператор 246
Лептоны 449
Лидемана уравнение 563
Линии скольжения 17
Лучи рентгеновские 229, 231, 253
— — коэффициент поглощения 255 линейный 255
— — — — массовый 254
— — плотность импульсов 261
Лэнгмюра — Маклина уравнение 323
Магнетизм 441, 587
Маделунга постоянная 456
Максвелла—Больцмана уравнение 322
Мартенсит 15, 29, 36
Масса атомная 448
Массоперенос 152
Материалы магнитные мягкие 39
Матиссена правило 18
Металлы переходные 481
— — фазовые диаграммы 525
Мидемы уравнение 432
Мидена модель 563
Микроскоп оптический 51
— полевой ионный 26, 34, 82
— — эмиссионный 51
— ультрафиолетовый 51
— электронный просвечивающий 51, 82, 170, 246
— — — предельное разрешение 170
Микроскопия оптическая 51, 60
— — поляризационная 62
— — светлопольная 61
— — темнопольная 62
— полевая ионная 321
— рентгеновская 84
— флюоресцентная 84
— фотоэлектронная 85
— электронная просвечивающая 170, 212, 222, 321
— — — растровая 174
— — — сканирующая 34, 174
Микроструктура:
влияние градиента температуры 155
— магнитного поля 157
— поля напряжений 158
— термоциклирования 157
— электрического поля 159
Миллера индексы 241
Модуль объемного сжатия 414, 421
Момент магнитный 253
Нейтроны 252, 447

— линейные коэффициенты поглощения 255
— магнитный момент 255
— плотность импульсов 261
— тепловые 261
Ньюмана зоны 16
Объем атомный 477, 505, 509
— — эффективный 506
Оже — спектроскопия электронная 34
Оже — электроны 172, 229
Орбитали гибридные 455, 479
Отражение брегговское 262
— — диффузное рассеяние 266, 279
— — смещение 263
— — уширение 264
Парамагнетизм 587
Параметр ближнего порядка 548
— дальнего порядка 547, 583
— решетки 527, 531
Паули принцип 450
Переохлаждение концентрационное 27
Переходы фазовые второго рода 531
— — первого рода 531
Перлит 30
Пермалой сплавы 39
Плотность дислокаций 201
— электронная 384
— состояний свободных электронов 390, 399, 410
Поверхность границы раздела удельная 102
Повреждения радиационные 202
Поглощение электрона 183
Полосы муаровые 179
Порода приближение 290
Поры 206
— зарождение 299, 353
— критический радиус 356
— поверхностная энергия 355
Порядок—беспорядок реакция 18, 20
— ближний 275
Потенциал межатомный 423
— объемно-корреляционный 416
Правило 15 % 489
Превращения аллотропические 469
Псевдопотенциал 500
— Ашкрофта 398
Пуассона коэффициент 16
Пустоты (междоузлия) 463
— октаэдрические 463
— тетраэдрические 463
Радиус атомный 476, 480
— — концентрационно-взвешенный 565
Размер атомный 500
Рассеяние атомное 245
— брегговское, сечение 249
— диффузное, сечение 251
— комптоновское 258
— магнитное 253, 255
— малоугловое 286
— межатомное 461, 475, 477
— нейтронов 248
— рентгеновских лучей 248

— — — интенсивность 280
— электронов 172, 229
Раствор твердый 485, 549
Растворимость в твердом состоянии 486
Реплика 56
Решетка выделений 163
— дислокационных петель 165
— кристаллическая гексагональная плотноупакованная 466
— — гранецентрированная кубическая 462
— — объемноцентрированная кубическая 464
— обратная 180, 241
— — векторы 251
— пор 164
— точечных дефектов 165
Рида—Шокли теория 113
Ридберг (Ry) — единица энергии 375
Сверхпроводимость 40, 577
Сверхпроводники 39, 578
Сверхрешетки 20
Сверхструктуры 485, 488, 542
Связь Ван-дер-Ваальса 458
— ионная 387, 455
— ковалентная 387, 457
— металлическая 459, 482
— резонансная 460, 482
Сегрегация:
анизотропия 330
изменение коэффициента зернограничной диффузии 347
кинетика 335
многокомпонентные системы 333
теория 322
технологические свойства 352
тройные системы 333
физико-химические свойства 340
Сечение ионизации 231
Сжатие лантанидное 482
Сжимаемость 473, 480, 511
Силы сцепления 473, 481
Спектроскопия ионная 93
— Оже-электронная 91, 316
— рентгеновская 88, 318
— флюоресцентная 84
— фотоэлектронная 86, 318
Сплавы бинарные 428
— — теплота образования 431
Стекла металлические 38
Стонера критерий 442
Структура алмаза 463, 468
— арсенида никеля 465
— вакансионная 124
— видманштетта 33
— галогенов 467
— периодическая 162
— цинковой обманки 463
— электронная металлов 451, 481
— элементов 452, 470
Структуры интерметаллических соединений:
валентные нормальные 554
— общие 555
— тетраэдрические нормальные 556

— — дефектные 557
магнитные 586
— типа AlB_2 571, 589
— — $CaCu_5$ 571, 589
— — NiAs 571, 590
— фазы Гейслера 571, 588
определяющиеся размерным фактором 565
— — — сигма-фаза 570, 574
— — — фазы Каспера 575
— — — — Лавеса 523, 568
сверхпроводящие 578
— фазы Шевреля 570, 585
электронная 558
— типа раствора внедрения 560
— фазы Юм-Розери 558
Структуры твердых растворов:
внедрения 487
замещения 487
метастабильные 540
первичных 487
промежуточные фазы 512
— — Лавеса 523
— — электронные 514
— — — с гексагональной симметрией 517
— — — с кубической симметрией 514
Температура Дебая 472
— плавления 474
— сверхпроводящего перехода 584
Теплоемкость электронная 411, 472, 524
— — коэффициент 524
Теплота образования гидридов металлов 563
Топография рентгеновская 84
Травление ионное 58
— термическое 57
— химическое 57
— цветное 58
Угол апертуры объектива 170
Уровни электронов энергетические 316, 449
Усталость 17
Фазы промежуточные 487
Фактор размерный 489, 503, 527, 558, 573
Ферми поверхность 396, 513
— сфера 389, 497
Ферримагнетизм 588
Ферримагнетики 257, 588
Ферриты-шпинели 588
Ферромагнетизм 587
Ферромагнетики 442, 587
Фононы 302
Фотоны 253
Франка дислокационные петли 206
Фрёлиха—Бардина уравнение 401
Хартри потенциал 416
Холла—Петча зависимость 37
Хрупкость водородная 367
— отпускная 359
Хуанга рассеяние 267
— — интенсивность 268
Чернова точки 41
Число групповое среднее 498, 526
— квантовое 449
— координационное 551
— массовое 447
— орбитальное квантовое 373
Шевреля фазы 570, 585
Шерцера фокус 226
Шредингера уравнение 371, 382
Шубникова фаза 578
Эвальда сфера 173, 178, 244
Электроны:
вторичные 71
заряд 447
обратноотраженные 68, 172
поглощенные 172
радиус 256
угловой момент 373
электронное облако 475
Электроотрицательность 434, 507, 549
— кислорода 561
Элементы редкоземельные 454, 468, 483
Энергия:
атомные уровня
газа свободных электронов 413
дефекта упаковки 538
когезии 415, 419, 421
нейтронов 252
парного взаимодействия 547
поверхности свободная 307, 469
— границы раздела 311, 341
— — зерен 313, 346
— сегрегации на внешней поверхности 327
— — — границах зерен 324
свободных электронов 547
Ферми 390, 402
фотонов 252
электронно-ионного потенциала 414
электрон—электронного потенциала 414
Эпитаксия 25
Эффект запоминания формы 36, 47
— резонанса 457
— валентности относительной 491
— — электроотрицательной 491
Юм-Розери правило 489
— сплавы 428, 558
Юнга модуль упругости 16
Ячейка элементарная 500

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию 5
Предисловие к третьему изданию 9

ГЛАВА 1. МЕЙЛ Р. Ф. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ 11

ГЛАВА 2а. ЭКСНЕР Г. Е. КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ 50

1. Оптическая микроскопия 51
1.1. Приготовление металлографических образцов 52
1.1.1. Приготовление образцов 53
1.1.2. Закрепление образца 53
1.1.3. Шлифовка 54
1.1.4. Полировка 55
1.1.5. Метод реплик 56
1.2. Травление и другие методы улучшения контраста 57
1.2.1 Химическое н электрохимическое травление 57
1.2.2. Термическое травление 57
1.2.3. Ионное травление 58
1.2.4. Окрашивание поверхности, цветное травление 58
1.2.5. Интерференционный контраст в тонких пленках 59
1.3. Основы оптической микроскопии и методы улучшения оптического контраста 60
1.3.1. Разрешение и глубина фокуса 61
1.3.2. Светлопольная микроскопия 61
1.3.3. Косое освещение, темное поле и контраст при локальном освещении 62
1.3.4. Поляризационная микроскопия 62
1.3.5. Фазовый и интенференционный контраст 63
1.3.6. Оптические фильтры 64
1.4. Специальные оптические приборы и приставки 64
1.4.1. Стереомикроскопия 64
1.4.2. Высокотемпературная микроскопия 65
1.4.3. Телевизионная камера 65
1.4.4. Микрофотометрия и эллипсометрия 65
1.4.5. Интерферометрия 66
1.4.6. Микротвердость 66
2. Сканирующая электронная микроскопия 67
2.1. Основы сканирующей электронной микроскопии 67
2.2. Приготовление образцов 72
2.3. Виды контраста 73
2.3.1. Топографический контраст 73
2.3.2. Контраст из-за различия атомных номеров 74
2.3.3. Картины каналирования электронов, псевдо-Кикучи линии, рентгенограммы Косселя 75
2.3.4. Магнитный контраст 76
2.3.5. Потенциальный контраст и контраст в наведенном токе 76
2.4. Дополнительные приставки к сканирующим микроскопам 77
2.4.1. Стереомикроскопия 77
2.4.2. Приставки для деформации, нагрева и охлаждения образцов 78
3. Специальные методы микроскопии и анализа поверхности 78
3.1. Формирование изображений акустическими и тепловыми волнами 80
3.2. Методы, основанные на полевой электронной и ионной эмиссии 82
3.2.1. Полевая электронная микроскопия 82
3.2.2. Полевая ионная эмиссия, полевой ионный микроскоп, атомный зонд 82
3.3. Фотонно-стимулированное излучение 83
3.3.1. Рентгеновская микроскопия и рентгеновская топография 84
3.3.2. Флюоресцентная микроскопия и спектроскопия 84
3.4. Эмиссия фотоэлектронов 85
3.4.1. Фотоэлектронная эмиссионная микроскопия 85
3.4.2. Фотоэлектронная спектроскопия 86
3.5. Электромагнитное излучение при воздействии электронных и ионных пучков 87
3.5.1. Формирование изображений в рентгеновском излучении 87
3.5.2. Рентгеновская спектроскопия 88
3.5.3. Катодолюминесценция 90
3.5.4. Рентгеновская эмиссия при ионном и протонном возбуждении 90
3.6. Электрон-электронное взаимодействие 90
3.6.1. Оже-электронная спектроскопия 91
3.6.2. Дифракция электронов низких и высоких энергий 92
3.7. Ионная спектроскопия 93
3.7.1 Спектроскопия рассеянных ионов 93
3.7.2. Вторичная ионная масс-спектроскопия 93
4. Количественные характеристики микроструктуры 94
4.1. Анализ изображений 94
4.2. Характеристики плоского изображения и стереология 99
4.2.1. Объемная доля структурных составляющих 101
4.2.2. Удельная поверхность 102
4.2.3. Размер и расстояние между структурными составляющими 104
4.2.4. Форма и другие геометрические характеристики частиц 108
4.3. Преобразование изображений 109
4.4. Прочие аспекты описания микроструктуры 111

ГЛАВА 2б. ГЛЕЙТЕР Г. МИКРОСТРУКТУРА 111

1. Введение 111
2. Элементы микроструктуры 112
2.1. Точечные дефекты, дислокации и дефекты упаковки 112
2.2. Высокоугловые границы зерен 112
2.2.1. Равновесная структура 112
2.2.2. Неравновесная структура 123
2.3. Малоугловые границы зерен 126
2.3.1. Специальные типы дислокационных стенок 128
2.4. Межфазные границы 128
2.4.1. Модель совпадения 128
2.4.2. Модель Франка—Ван-дер-Мерве 131
2.4.3. Численные модели 132
2.4.4. Модель направленных связей 132
2.4.5. Электронные эффекты 133
2.4.6. Влияние температуры на ширину и энергию межфазной границы 134
2.4.7. Широкие межфазные границы 135
2.5. Границы между кристаллическими и аморфными фазами 137
2.6. Антифазные границы 141
3. Эволюция микроструктуры 144
3.1. Основные принципы описания микроструктуры 144
3.2. Изменения в микроструктуре, инициируемые уменьшением энергии поверхностей раздела 144
3.2.1. Микроструктурные изменения в однофазных материалах: рост доменов и зерен 144
3.2.2. Микроструктурные изменения в многофазных материалах с дисперсной структурой: коалесценция 145

3.2.3. Микроструктурные изменения в многофазных материалах с дуплексной структурой 151
3.2.4. Коагуляция пор за счет броуновского движения 154
3.2.5. Микроструктурные изменения при воздействии внешних потенциальных полей 155
3.3. Деформация 159
3.4. Формирование микроструктуры многофазных сплавов при миграции дефектов решетки 159
3.4.1. Миграция границ зерен 159
3.4.2. Движение дислокаций 161
3.5. Периодические структуры 162
3.5.1. Периодические структуры с дальнодействующими силами взаимодействия 163
3.5.2. Периодические структуры при близкодействующих силах 165
3.6. Микроструктура вблизи источников или стоков точечных дефектов
3.6.1. Образование выделений и зон, свободных от частиц . . . 165
3.6.2. Зарождение частиц, инициируемое облучением 165
3.6.3. Конденсация точечных дефектов 167
3.7. Влияние миграции границ зерен на образование дефектов решетки 168

ГЛАВА 3. РЮЛЕ М., УИЛКЕНС М. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ 170

1. Введение 170
2. Аппаратура 170
3. Информация, извлекаемая из дифракционной картины 174
3.1. Картина точечной дифракции 174
3.1.1. Двойная дифракция 175
3.1.2. Дифракция от упорядоченных кристаллов 175
3.2. Кикучи-линии 177
3.3. Дифракция в сходящемся пучке 178
3.4. Муаровые картины 179
4. Теория дифракционного контраста 179
4.1. Введение 179
4.2. Образец, обратная решетка и дифракционная ошибка 180
4.3. Общее описание динамической теории дифракции 181
4.4. Нормальное и аномальное поглощение 183
4.5. Динамические светлопольная и темнопольная интенсивности . . . 184
4.6. Колонковое приближение 186
4.7. Дифракция на несовершенных кристаллах 187
4.7.1. Поле смещения 187
4.7.2. Кинематическое приближение 187
4.7.3. Динамическая теория дифракции в терминах плоских волн 189
4.7.4. Динамическая теория дифракции в терминах блоховских волн 190
4.7.5. Свойства деформационного контраста изображений в сильном пучке 191
4.7.6. Контраст за счет различных структурных факторов 193
4.8. Практические применения дифференциальных уравнений . . . 194
5. Дислокация 194
5.1. Введение 194
5.2. Поле смещений 194
5.3. Профили контраста одиночных совершенных дислокаций 195
5.3.1. Контраст при $\vec{g}\cdot\vec{b} \neq 0$ 195
5.3.2. Контраст при $\vec{g}\cdot\vec{b} = 0$ 197
5.4. Контраст от дислокационных пар 198
5.5. Определение векторов Бюргерса дислокаций и плотности дислокаций 200

5.6. Упругая анизотропия 201
6. Скопления точечных дефектов, радиационные повреждения 202
6.1. Введение 202
6.2. Дислокационные петли 202
6.2.1. Образование петель 202
6.2.2. Анализ больших дислокационных петель 203
6.2.3. Дислокационные петли малого размера 204
6.3. Тетраэдры дефектов упаковки 206
6.4. Поры 206
6.5. Каскады смещений и разупорядоченные зоны 207
7. Выделения 207
8. Структура границ зерен и поверхностей раздела 211
8.1. Просвечивающая электронная микроскопия чисто трансляционных поверхностей раздела 212
8.2. Просвечивающая электронная микроскопия границ зерен 215
8.3. Дифракционные исследования структуры границ зерен 218
8.4. Прямое изображение границ зерен 219
8.5. ПЭМ контраст от гетерофазных границ 220
9. Высокоразрешающая ПЭМ 222
9.1. Введение 222
9.2. Функция оптического пропускания 222
9.3. Последствия волновой аберрации 224
9.4. Приближение объекта со слабым фазовым контрастом 225
9.5. Несколько замечаний, касающихся высокоразрешающих изображений кристаллических образцов 227
10. Аналитическая электронная микроскопия 228
10.1. Введение 228
10.2. Количественная аналитическая электронная микроскопия тонких пленок — анализ рентгеновских лучей 231
10.2.1. Сечение ионизации внутренних оболочек 231
10.2.2. Тонкопленочное приближение 232
10.2.3. Размытие пучка в образце 233
10.2.4. Ошибки измерения интенсивности рентгеновского излучения и связанные с ними ограничения метода 233
10.2.5. Примеры 234
10.3. Количественная аналитическая электронная микроскопия тонких пленок — спектроскопия энергетических потерь электронов . . 234
10.3.1. Примеры 237
Приложение. Элементы кинематической теории дифракции 238
П1. Введение 238
П2. Основные уравнения 239
П3. Реальное и обратное пространство, описание структур совершенных кристаллов 240
П4. Кинематическая амплитуда дифракции $F(\vec{k})$ совершенного кристалла 242
П5. Сфера Эвальда и закон Брэггов 244
П6. Амплитуда атомного рассеяния и фактор Дебая—Валлера . . . 245
П7. Несовершенные кристаллы 247

ГЛАВА 4. КОСТОРЦ Г. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ 248

1. Введение 248
2. Рассеяние реальными кристаллами 249
2.1. Общие предсказания кинематической теории 249
2.2. Рентгеновские лучи и нейтроны 252
2.3. Магнитное рассеяние 255
2.4. Неупругое и квазиупругое рассеяние 258

2.5. Некоторые экспериментальные возможности 260
3. Брэгговские отражения и их окрестности 262
3.1. Смещение отражений 263
3.2. Уширение отражений 264
3.3. Диффузное рассеяние вблизи брэгговских отражений 266
4. Рассеяние между пиками Брэгга 271
4.1. Рассеяние за счет смещений 271
4.2. Ближний порядок 275
4.3. Фазовые превращения 284
5. Область вблизи первичного пучка 286
5.1. Малоугловое рассеяние 286
5.2. Сплавы 291
5.3. Дефекты 297
5.4. Специальные случаи 300
6. Перенос энергии 302
6.1. Фононы в реальных кристаллах 302
6.2. Диффузионное движение 303

ГЛАВА 5. ХОНДРОС Е. Д., СИ М. П. МИКРОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА 305

1. Введение 305
2. Термодинамика адсорбции на поверхностях раздела 307
3. Методы исследования микрохимии поверхностей раздела 311
3.1. Энергия границы раздела. Теория Гиббса 311
3.2. Современные методы анализа состава поверхности 314
3.3. Микроскопические методы 320
4. Теория сегрегационных процессов 322
4.1. Равновесные и неравновесные сегрегации 322
4.2. Теория Лэнгмюра—Маклина 323
4.2.1. Определение свободной энергии сегрегации на границах зерен 324
4.2.2. Определение свободной энергии сегрегации на внешней поверхности 327
4.2.3. Сегрегация при взаимодействии адсорбированных атомов 329
4.2.4. Анизотропия сегрегации 330
4.2.5. Температурная зависимость свободной энергии сегрегации 332
4.3. Сегрегация в тройных системах — конкуренция мест 333
4.4. Сегрегация в многокомпонентных системах 333
4.5. Кинетика сегрегации 335
4.6. Неравновесная сегрегация 337
4.6.1. Обогащение раствора вблизи растущих выделений . . . 337
4.6.2. Сегрегации, вызываемые закалкой 338
4.6.3. Сегрегация при механической нагрузке 340
4.6.4. Радиационно-стимулированная сегрегация 340
5. Влияние сегрегаций на физико-химические свойства материала . . . 340
5.1. Энергия границ раздела 341
5.2. Кинетические процессы на свободной поверхности и границах зерен 344
5.3. Зернограничная когезия 348
6. Влияние сегрегации на технологические свойства материалов . . . 352
6.1. Влияние энергии поверхностей раздела на образование пор при ползучести 353
6.2. Диффузия по границам зерен: роль в диффузионной ползучести 357
6.3. Когезия на поверхностях раздела: влияние на отпускную хрупкость 359
6.4. Прочие эффекты микрохимии поверхностей раздела 362
6.4.1. Микрохимия барьерных слоев 362
6.4.2. Охрупчивание при ползучести 364
6.4.3. Межкристаллитная коррозия под напряжением 365
6.4.4. Водородная хрупкость 367

6.4.5. Замедление окисления поверхности сплавов 367
7. Роль микрохимии поверхностей раздела в разработке новых сплавов 368

ГЛАВА 6. ПЕТТИФОР Д. Г. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ 370

1. Введение 370
2. Образование зон 373
2.1. Составляющие атомы 373
2.2. Образование связей 381
2.3. Образование энергетических зон 387
3. Энергетические зоны простого металла 388
3.1. Приближение свободных электронов 388
3.2. Приближение почти свободных электронов 391
3.3. Объемная зависимость 396
4. Энергетические зоны переходных металлов 402
4.1. Приближение сильной связи 402
4.2. Гибридные ПСЭ—СС зоны 407
4.3. Объемная зависимость энергетических зон 411
5. Объемные свойства 413
5.1. Простые металлы 413
5.2. Переходные металлы 416
6. Структурная стабильность 423
6.1. Одноэлементные металлы 423
6.2. Бинарные сплавы 428
7. Теплота образования 431
8. Магнетизм 441

ГЛАВА 7. КИНГ Х. У. СТРУКТУРА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ . . 447

1. Электронная структура и Периодическая система элементов 447
2. Силы связи в кристаллах 455
2.1. Ионная связь 455
2.2. Ковалентная связь 457
2.3. Ван-дер-Ваальсова связь 458
2.4. Металлическая связь 459
2.5. Резонансная связь 460
3. Кристаллические структуры металлических элементов 462
3.1. Типичные структуры металлов 462
3.2. Кристаллические структуры элементов подгрупп В 467
3.3. Лантаниды и актиниды 468
3.4. Аллотропия 469
4. Физические свойства, связанные с силами сцепления 473
4.1. Краткое описание свойств 473
4.2. Два коротких периода 479
4.3. Группы IA и IIA 480
4.4. Переходные металлы и металлы подгрупп IB и IIB 481
4.5. Металлы подгрупп В 482
4.6. Лантаниды и актиниды 483

ГЛАВА 8. МАССАЛЬСКИЙ Т. Б. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ 485

1. Растворимость в твердом состоянии 485
2. Терминология (типы твердых растворов) 487
3. Факторы, определяющие растворимость в твердом состоянии (Правила Юм-Розери для первичных твердых растворов) 488
4. Значение электронной концентрации 492
5. Предел растворимости в твердом состоянии 494
5.1. Электронные теории первичных твердых растворов в сплавах на основе благородных металлов 494

5.2. Растворимость в первичных твердых растворах сплавов переходных металлов . . . 498
5.3. Развитие электронных теорий сплавов . . . 499
6. Роль атомных размеров при образовании твердых растворов . . . 500
6.1. Размерный фактор . . . 503
6.2. Атомный объем как мера атомного размера . . . 505
6.3. Совместное влияние размера и электроотрицательности . . . 507
6.4. Деформация в твердых растворах . . . 508
6.5. Отклонение от закона Вегарда . . . 510
6.6. Измерение действительных размеров атомов в твердых растворах 511
7. Промежуточные фазы с широким интервалом растворимости . . . 512
7.1. Электронные фазы . . . 512
7.2. Электронные фазы с кубической симметрией . . . 514
7.3. Электронные фазы с гексагональной симметрией . . . 517
7.4. Фазы Лавеса . . . 523
7.5. Фазы с большой растворимостью, образованные переходными элементами . . . 525
8. Параметры решетки твердых растворов . . . 526
8.1. Параметры решетки первичных твердых растворов . . . 527
8.2. Связь между параметрами решетки и магнитными свойствами . . . 531
9. Дефекты структуры . . . 532
9.1. Вакансии и вакантные узлы в структурах сплавов . . . 533
9.2. Дефекты упаковки . . . 536
9.3. Метастабильные структуры . . . 540
10. Упорядочение в твердых растворах . . . 541
10.1. Типы сверхструктур . . . 542
10.2. Сверхструктуры с большим периодом . . . 543
10.3. Дальний порядок и ближний порядок . . . 546

ГЛАВА 9. ДЖИРДЖИС К. СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . 548

1. Введение . . . 548
2. Факторы, определяющие структуру интерметаллических фаз . . . 550
2.1. Введение . . . 550
2.2. Общие принципы образования металлических структур . . . 550
2.2.1. Принцип пространственного заполнения . . . 550
2.2.2. Принцип симметрии . . . 551
2.2.3. Принцип ассоциаций . . . 551
2.3. Валентные соединения с ионными и ковалентными связями . . . 552
2.4. Число электронов, приходящееся на атом: электронные соединения 553
2.5. Размерный фактор: соединения со структурой, определяемой размерным фактором . . . 553
3. Валентные соединения . . . 554
3.1. Нормальные валентные соединения . . . 554
3.2. Общие валентные соединения . . . 555
3.2.1. Полианионные валентные соединения . . . 556
3.2.2. Поликатионные валентные соединения . . . 556
3.3. Нормальные тетраэдрические структуры . . . 556
3.4. Дефектные тетраэдрические структуры . . . 557
4. Электронные соединения . . . 558
4.1. Фазы Юм-Розери . . . 558
4.2. Соединения типа раствора внедрения . . . 560
4.2.1. Определение . . . 560
4.2.2. Взаимосвязь между КВЭ и структурой соединений типа раствора внедрения . . . 561
4.2.3. Зонные модели . . . 562
4.2.4. Модель Мидема для гидридов металлов . . . 563
4.2.5. Некоторые важные свойства соединений внедрения . . . 564
5. Соединения, определяющиеся размерным фактором . . . 565

5.1. Закономерности в интерметаллических соединениях . . . 565
5.2. Предсказание новых интерметаллических соединений . . . 567
5.2.1. Метод Савицкого—Грибули—Киселева . . . 567
5.2.2. Метод Вильярса—Джирджиса—Халингера . . . 567
5.3. Фазы Лавеса . . . 568
5.4. Сигма-фаза . . . 574
5.4.1. Кристаллическая структура . . . 574
5.4.2. Электронный фактор . . . 575
5.5. Фазы Каспера . . . 575
5.6. Прочие фазы . . . 577
6. Сверхпроводящие материалы . . . 577
6.1. Определения . . . 577
6.1.1. Сверхпроводимость . . . 577
6.1.2. Критическое магнитное поле . . . 577
6.1.3. Критическая плотность тока . . . 577
6.1.4. Сверхпроводники I рода (мягкие) . . . 578
6.1.5. Сверхпроводники II рода (жесткие) . . . 578
6.2. Сверхпроводящие структуры . . . 578
6.3. Структура и сверхпроводимость соединений A15 . . . 579
6.3.1. Описание структуры . . . 579
6.3.2. Поиск соотношений между T_c и различными параметрами 581
6.3.3. Параметр дальнего порядка (S) и зависимость T_c . . . 583
6.3.4. Плотность электронов и связь в структурах A15 . . . 584
6.3.5. Влияние типа атомов на T_c . . . 584
6.4. Мартенситное, превращение . . . 585
6.5. Фазы Шевреля . . . 585
7. Магнитные структуры . . . 586
7.1. Типы магнетизма . . . 586
7.1.1. Диамагнетизм (атомный или молекулярный) . . . 586
7.1.2. Парамагнетизм (атомный или молекулярный) . . . 587
7.1.3. Ферромагнетизм (зависящий от структуры) . . . 587
7.1.4. Антиферромагнетизм (зависящий от структуры) . . . 588
7.1.5. Ферромагнетизм (зависящий от структуры) . . . 588
7.2. Фазы Гейслера . . . 588
7.3. Структурный тип $CaCu_5$ . . . 589
7.4. Структурный тип AlB_2 . . . 589
7.5. Структурный тип NiAs и связанные с ним структуры . . . 590
7.5.1. Структура NiAs . . . 590
7.5.2. Структура Ni_2In . . . 591
7.5.3. Структура MnP . . . 592
7.5.4. Магнитные свойства . . . 592
Приложение. Краткое объяснение символов пространственных групп 593
Библиографический список . . . 594
Библиографический список, рекомендуемый редакторами русского перевода . . . 624
Предметный указатель . . . 625

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Том 1

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Редактор издательства **А. А. Картошкин**
Художественный редактор **Ю. И. Смурыгин**
Технический редактор **Н. А. Сперанская**
Корректор **Г. Ф. Лобанова**
Переплет художника **Б. Г. Дударева**

ИБ № 2954

Сдано в набор 15.07.86. Подписано в печать 20.11.86.
Формат бумаги 60×90$^{1}/_{16}$. Бумага книжно-журнальная.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 40,0.
Усл. кр.-отт. 40,0. Уч.-изд. л. 45,74. Тираж 5020 экз.
Заказ 359. Цена 6 р. 40 к. Изд. № 1356

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»,
119857, ГСП Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14.

Отпечатано с набора Ленинградской типографии № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10 в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.